

# **Zwei alte Schaltsysteme in neuem Licht betrachtet**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Christine Kallweit**

geboren in Bottrop

Institut für Organische Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

**2013**





Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2009 bis April 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gebhard Haberhauer am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 21.11.2013

Gutachter: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Prof. Dr. Georg Jansen

Vorsitzende: PD. Dr. Ursula Telgheder



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2. Summary</b>	<b>7</b>
<b>3. Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund</b>	<b>13</b>
3.1.1 Molekulare Maschinen	13
3.1.2 Lichtinduzierte Schaltsysteme	14
3.1.3 Metallinduzierte Schaltsysteme	19
3.1.4 Unidirektionales Schalten als Notwendigkeit für den Bau molekularer Motoren	21
<b>3.2 Ziel der Arbeit</b>	<b>25</b>
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>28</b>
<b>4.1 Azobenzolsysteme</b>	<b>28</b>
4.1.1 Konzept der Azobenzolsysteme <b>1</b> , <b>2a</b> und <b>2b</b>	28
4.1.2 Synthese der Azobenzolschaltsysteme <b>1</b> , <b>2a</b> und <b>2b</b>	32
4.1.3 Strukturaufklärung der Isomere von <b>1</b> , <b>2a</b> und <b>2b</b>	38
4.1.4 Nachweis der lichtinduzierten unidirektionalen Schaltung	48
4.1.5 Elektronische Übergänge	59
4.1.6 Untersuchungen zu den Isomerisierungsprozessen der Systeme <b>3a</b> , <b>3b</b> und <b>4</b>	64
<b>4.2 Bipyridinsysteme</b>	<b>85</b>
4.2.1 Konzept der Bipyridinsysteme <b>5</b> und <b>6</b>	85
4.2.2 Synthese des Bipyridinsystems <b>5a</b>	88
4.2.3 Metallionen-induzierte Schaltung der Referenzsysteme <b>39</b> , <b>40</b> und <b>37</b>	92
4.2.4 Unidirektionale Schaltung und Strukturaufklärung der Bipyridinsysteme <b>5a</b> und <b>5b</b>	98
4.2.5 Erweiterung zum Schubmotor <b>6</b>	105
<b>5. Präparativer Teil</b>	<b>115</b>
<b>5.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel</b>	<b>115</b>
<b>5.2 Verwendete Methoden</b>	<b>115</b>
5.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC)	115
5.2.2 Säulenchromatographie (SC)	115
5.2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	115
5.2.4 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)	116
5.2.5 Massenspektrometrie (MS)	116
5.2.6 UV/VIS-Spektroskopie (UV)	117
5.2.7 CD-Spektroskopie (CD)	117
5.2.8 Infrarot-Spektroskopie (IR)	117
5.2.9 Schmelzpunkt	117
5.2.10 DFT-Rechnungen	117
<b>5.3 Synthesevorschriften der Azobenzolsysteme <b>1</b>, <b>2a</b> und <b>2b</b></b>	<b>119</b>
5.3.1 <i>trans</i> -3,3'-Dimethylazobenzol ( <b>11</b> )	119
5.3.2 <i>trans</i> -3,3'-Bis(brommethyl)azobenzol ( <b>12</b> )	121
5.3.3 Azobenzolsystem <b>1</b>	123
5.3.4 3-Amino-4-brombenzoesäuremethylester ( <b>14</b> )	125
5.3.5 <i>trans</i> -2,2'-Dibrom-5,5'-bis(methoxycarbonyl)azobenzol ( <b>15</b> )	127

5.3.6	2,2'-Dibrom-5,5'-bis(hydroxymethyl)azobenzol ( <b>16</b> )	129
5.3.7	2,2'-Dibrom-5,5'-bis(brommethyl)azobenzol ( <b>17</b> )	131
5.3.8	Dibromazobenzolsystem <b>2a</b>	133
5.3.9	Dimethoxyphenylazobenzolsystem <b>2b</b>	136
<b>5.4</b>	<b>Synthesevorschriften des Stilbensystems 4</b>	<b>139</b>
5.4.1	<i>trans</i> -3,3'-Bis(brommethyl)stilben ( <b>28</b> )	139
5.4.2	Stilbensystem <b>4</b>	141
<b>5.5</b>	<b>Synthesevorschriften der Bipyridinsysteme 5a, 6 und 45</b>	<b>144</b>
5.5.1	5-Methyl-8-hydroxychinolin ( <b>33</b> )	144
5.5.2	Referenzmolekül <b>39</b>	146
5.5.3	2,2',6,6'-Tetrachlor-4,4'-bipyridin ( <b>35</b> )	148
5.5.4	2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-bipyridin ( <b>36</b> )	150
5.5.5	2,2'-Dibrom-6,6'-dichinolin-4,4'-bipyridin <b>37</b>	152
5.5.6	Referenzmolekül <b>40</b>	154
5.5.7	Dichinolin-Bipyridinbrücke <b>38</b>	156
5.5.8	Bipyridinsystem <b>5a</b>	158
5.5.9	4-Iodazobenzol ( <b>43</b> )	160
5.5.10	4-Azobenzolboronsäurester <b>44</b>	162
5.5.11	Azobipyridinsystem <b>6</b>	164
5.5.12	Diazobipyridinsystem <b>45</b>	167
<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	<b>170</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang</b>	<b>175</b>
7.1	Abkürzungsverzeichnis	175
7.2	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren	177
7.3	Röntgenstrukturanalyse von <i>trans</i> -( <i>P</i> )- <b>3a</b>	183
7.4	Publikationsliste	191
7.5	Lebenslauf	192
7.6	Erklärung	194
7.7	Danksagung	195





## 1. Zusammenfassung

Das Gebiet der molekularen Maschinen gewann in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung und die Forschung, die sich mit der Nachahmung gesteuerter Prozesse aus der Natur beschäftigt, wird intensiv vorangetrieben. Eine besondere Herausforderung ist die Realisierung reversibler unidirektionaler Schaltprozesse sowie die reversible Inversion der Konfiguration von bestimmten Systemen. Diese Unidirektionalität ist Grundvoraussetzung für die Entwicklung molekularer Motoren, um gezielt auf molekularer Ebene mechanische Arbeit verrichten zu können. Ausgelöst werden solche Bewegungsabläufe aufgrund externer Stimuli wie beispielsweise Licht, Metallionen, pH-Wert-Änderung oder durch Elektronenprozesse.<sup>[1-4]</sup> In dieser Arbeit stehen zwei in der Forschung altbewährte Schalteinheiten im Fokus, das Azobenzol und das Bipyridin.<sup>[5-20]</sup>

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit den Azoschaltern **1**, **2a**, **2b**, **3a** und **3b**. Jeder Schalter besteht aus einer  $C_2$ -symmetrischen Imidazol-Klammer als Grundgerüst, das mit der jeweiligen Azoeinheit verknüpft ist. Mit der chiralen Klammer gelang es bereits einen unidirektionalen Öffnungs-Schließ-Mechanismus eines 2,2'-Bipyridinscharniers zu verwirklichen.<sup>[20]</sup>

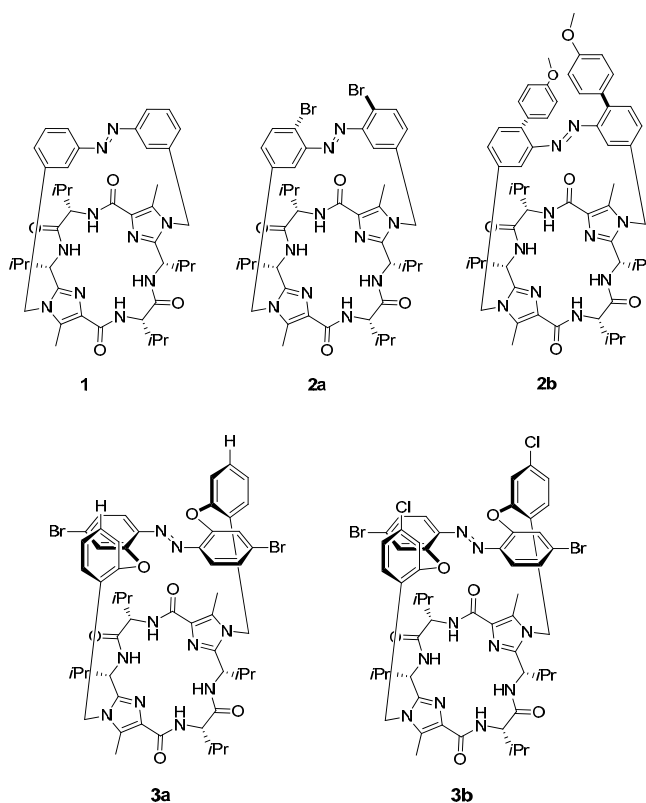
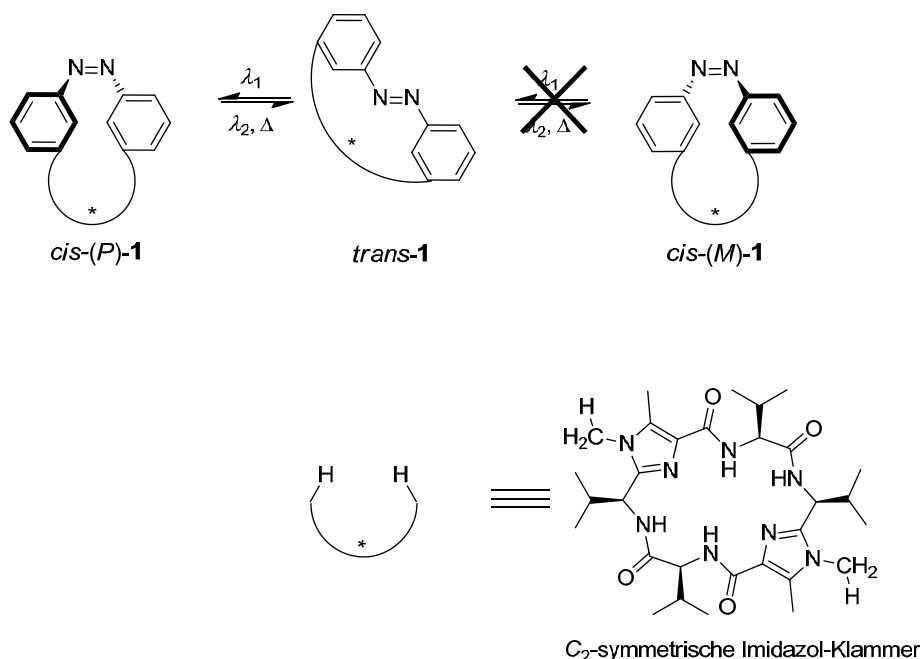


Abbildung 1.1: Azoschalter **1**, **2a**, **2b**, **3a** und **3b**.

Das erste Ziel dieser Arbeit war der Nachweis eines reversiblen unidirektionalen Schaltprozesses für den genannten Azoschalter **1**. Lichtinduziert vollzieht Azobenzol eine Isomerisierung vom thermodynamisch stabileren gestreckten *trans*- zum kompakten *cis*-Isomer. Mit Einführung der Imidazol-Klammer als Chiralitätselement sollte eine energetische Diskriminierung eines der beiden möglichen *cis*-Isomere von **1** erfolgen. Damit sollte ein Schaltprozess zwischen dem *trans*-**1** und nur einem der beiden *cis*-Isomere stattfinden.



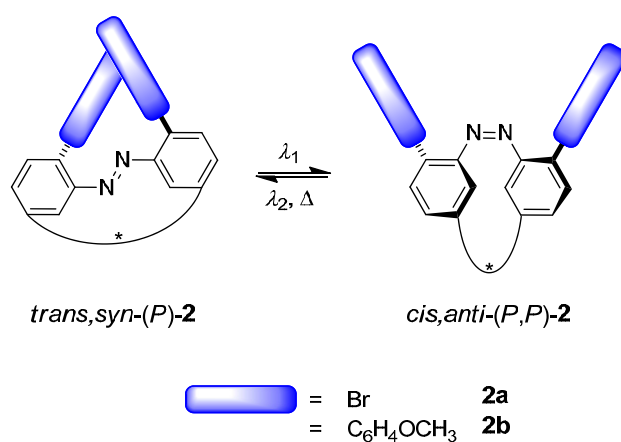
**Schema 1.1:** Unidirektionaler Schaltprozess des Azoschalters **1**.

Für den Nachweis des unidirektionalen Schaltprozesses wurden Photoisomerisierungsexperimente durchgeführt. Mit Hilfe von 2D-NOESY-Spektren war es möglich, Abstände zwischen bestimmten Protonen des jeweiligen Isomers zu bestimmen. Die ermittelten Abstände von *trans*-**1** stimmten mit denen mittels B3LYP/6-31G\* berechneten Abständen überein. Weiterhin konnte das experimentell erhaltene *cis*-Isomer nur mit *cis*-(P)-**1** in Einklang gebracht werden. Spektren von UV/CD-Untersuchungen wurden mit TD-DFT-B3LYP/6-31G\* simulierten Spektren verglichen und brachten dasselbe Ergebnis. Die Rückisomerisierung konnte durch Erwärmen oder Bestrahlung mit sichtbarem Licht erreicht werden. Somit vollzieht der Azoschalter **1** nachweislich eine reversible unidirektionale Schaltung.

Die Azoschalter **2a** und **2b** weisen im Gegensatz zum einfachen Schalter **1** *ortho,ortho'*-Substituenten auf. Nach gelungener Synthese sollte anhand der Reste eine reversible Schaltung senkrecht zum Schaltelement (Azobenzol) nachgewiesen

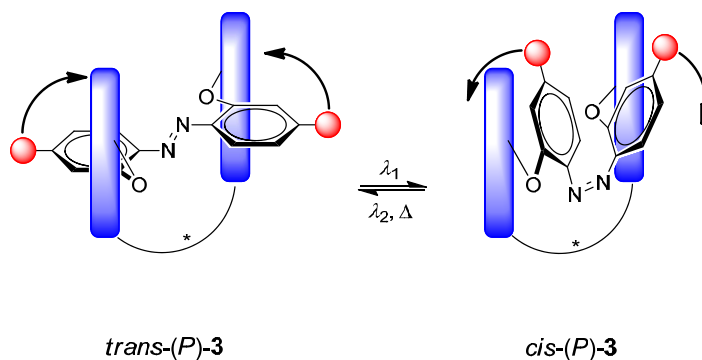


werden. Die Hypothese war, dass sich bei den *ortho,ortho'*-substituierten Systemen **2a** und **2b** folgende Schaltung ereignet: Im *trans*-Isomer sollten die *ortho,ortho'*-Substituenten einen geringen Abstand zueinander aufweisen, während sie im *cis*-Isomer einen großen Abstand haben. Mit Hilfe von 2D-NOESY-Spektren und UV/CD-Messungen war es möglich diese Hypothese zu bestätigen. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse wurden wie zuvor bei Schalter **1** mit DFT-Rechnungen verglichen. Anhand dessen wurde nachgewiesen, dass lichtinduziert eine reversible Isomerisierung zwischen *trans,syn*-(*P*)-**2** (geringer Abstand zwischen den *ortho,ortho'*-Substituenten) und *cis,anti*-(*P,P*)-**2** stattfindet (großer Abstand zwischen den *ortho,ortho'*-Substituenten).



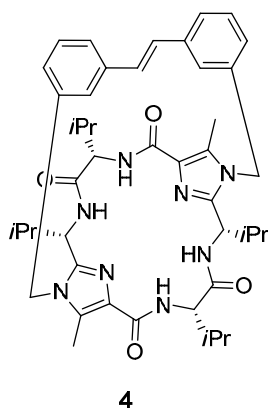
**Schema 1.2:** Senkrecht zum Chiralitätselement vollzogene Schaltung der chiralen *ortho,ortho'*-substituierten Azobenzolschalter **2a** und **2b**.

Eine weitere Aufgabe war es, den Isomerisierungsprozess der eingebetteten Azosysteme **3a** und **3b** aufzuklären. Durch Einbettung einer Azobenzoleinheit in ein chirales Gerüst sollte es möglich sein, sowohl die Art der Bewegung (Klappprozess oder Drehung) als auch die Richtung der Bewegung (unidirektionale Schaltung) festzulegen. Somit wäre der Isomerisierungsprozess gelenkt *und* gerichtet. Mittels NMR/CD-Untersuchungen und dem Vergleich der Ergebnisse mit durchgeführten DFT-Rechnungen war es möglich, eine reversible lichtinduzierte Schaltung zwischen dem *trans-P*- und dem *cis-P*-Isomer nachzuweisen.



**Schema 1.3:** Gerichteter Klappprozess des eingebetteten Azobenzol-Derivats **3**.

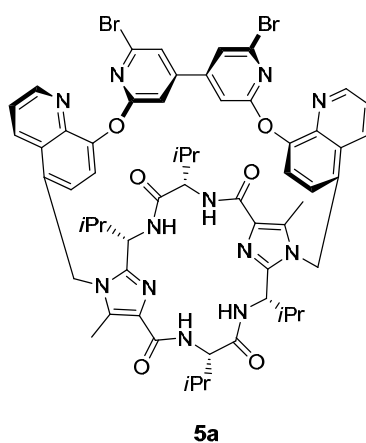
Ein weiteres photochromes Molekül, welches lichtinduziert eine *trans*→*cis*-Isomerisierung vollzieht, ist das Stilben.<sup>[34]</sup> Die Synthese eines Stilben-Derivats analog zu dem Azoschalter **1** und Untersuchungen zum Isomerisierungsprozess waren eine weitere Aufgabe in dieser Arbeit.



**Abbildung 1.2:** Stilbenschalter **4**.

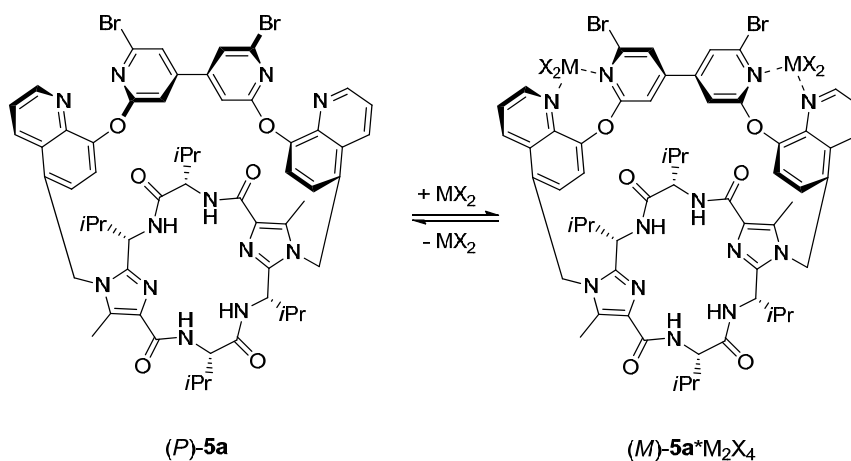
Das Stilben-System wies allerdings einige Nachteile gegenüber den Azobenzolschaltern auf. Mittels HPLC-Experimenten wurde nachgewiesen, dass sowohl *trans*-**4** als auch *cis*-**4** mit einer Wellenlänge von 254 nm angeregt werden können und die jeweilige Isomerisierung vollziehen. Der erreichte photostationäre Zustand unterscheidet sich kaum von dem *trans/cis*-Verhältnis zu Beginn der Messung. Eine Aussage über die Art des Isomerisierungsprozesses konnte dennoch getroffen werden.<sup>[43]</sup>

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese und den Untersuchungen des Metallionen-betriebenen Chiralitätsschalters **5a** mit einem 4,4'-Bipyridin als zentrale Einheit.



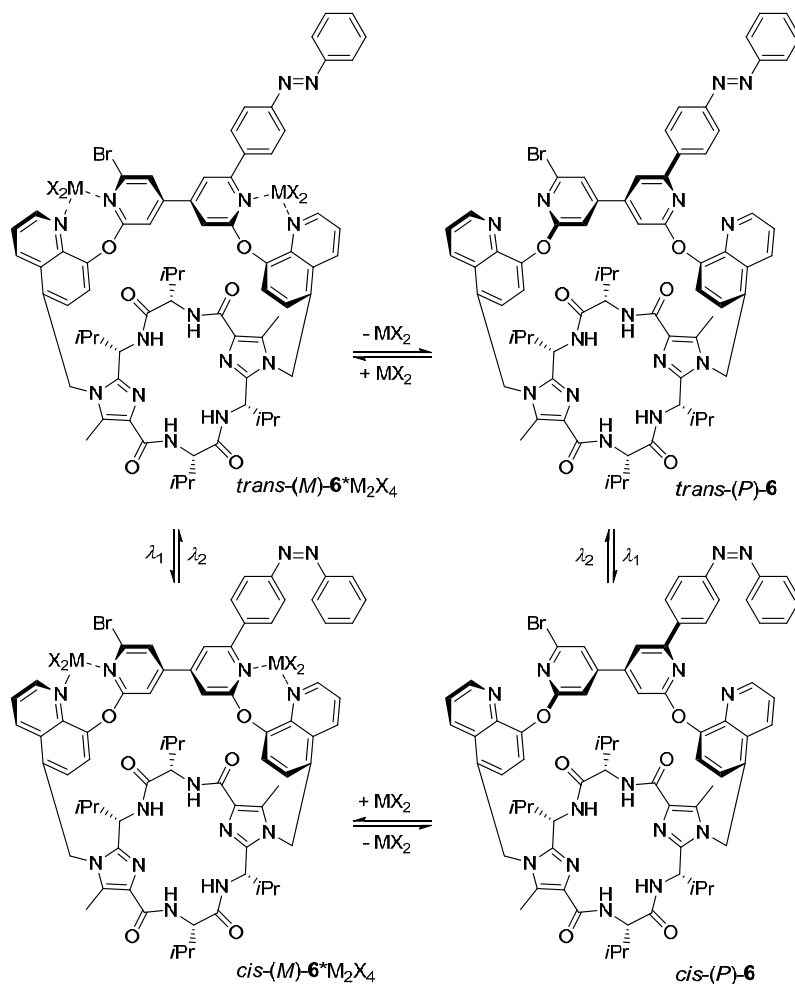
**Abbildung 1.3:** Chiralitätsschalter **5a**.

Ein Schalter wird als Chiralitätsschalter bezeichnet, wenn durch einen bestimmten Stimulus eine Inversion der Konfiguration stattfindet. Das von Haberhauer entworfene Chiralitätspendel<sup>[27]</sup>, welches zu einem 4-Takt-Schubmotor weiterentwickelt werden konnte<sup>[7b]</sup>, war Vorbild für das neue System. Dazu wurde die Imidazol-Klammer über Chinolin-Linker mit der Bipyridineinheit verbrückt. Mittels B3LYP/6-31G\*-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass im unkomplexierten Zustand das Bipyridinsystem **5a** *P*-konfiguriert ist, während die *M*-Konfiguration im komplexierten Zustand begünstigt wird. Durch einen Vergleich von simulierten UV- und CD-Spektren mit experimentell durchgeführten Messungen konnte die Inversion der Konfiguration bestätigt werden. Um zum Ausgangszustand zurückzukehren, bedurfte es der Zugabe des stärkeren Komplexbildners Cyclam.



**Schema 1.4:** Metallinduzierter Schaltprozess des Chiralitätsschalters **5a**.

Da das System **5a** nachweislich als Chiralitätsschalter fungiert, wurde es zu dem 4-Takt-Schubmotor **6** weiterentwickelt. Dazu wurde ein Bipyridinring mit einer Azobenzoleinheit verknüpft. Anhand UV- und CD-spektroskopischer Untersuchungen gelang es die vier Zustände des unidirektionalen Schaltprozesses des Azobipyridinsystems **6** nachzuweisen.

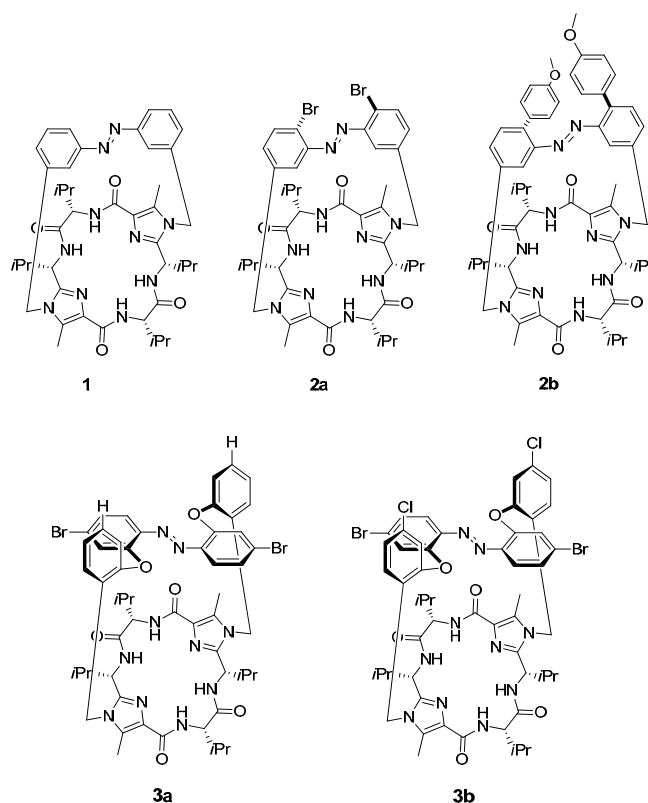


**Schema 1.5:** Schaltprozess des molekularen Schubmotors **6**.

## 2. Summary

In the last decade the field of molecular machines gained more and more in importance and the science due to the imitation of controlled processes from nature was intensively pushed forward. One specific challenge is the realization of unidirectional switching processes or even the reversible inversion of configuration in special systems. This unidirectionality is the basic requirement to develop molecular motors and to carry out mechanical work on a molecular level. Those course of motions are performed based on external stimuli, for instance light, metal ions, *pH*-value change or electrochemical processes.<sup>[1-4]</sup> This thesis focuses on two well-known switching units, the azobenzene and the bipyridine.<sup>[5-20]</sup>

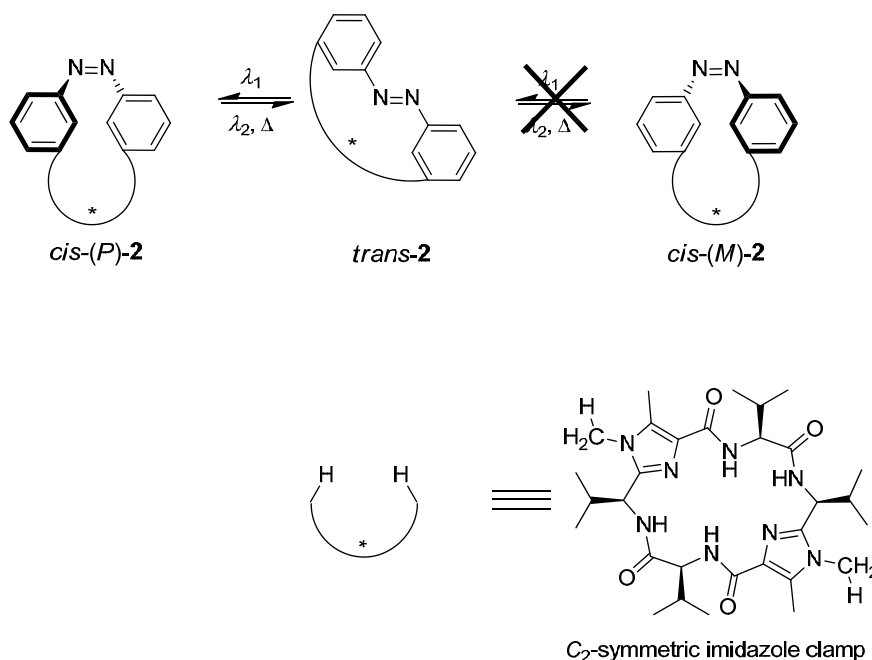
The first part of this work deals with the azo switches **1**, **2a**, **2b**, **3a**, and **3b**. Every switch consists of the  $C_2$ -symmetric imidazole clamp as scaffold which is connected to the respective azobenzene unit. By using this chiral clamp a unidirectional open-close-mechanism of a 2,2'-bipyridine hinge has already been achieved.<sup>[20]</sup>



**Figure 2.1:** Azo switches **1**, **2a**, **2b**, **3a** and **3b**.

The first aim in this work was the proof of a reversible unidirectional switching process in case of the azo switch **1**. Azobenzene undergoes a light-induced isomerization from the thermodynamically stable *trans* to the compact *cis* isomer. By

implementing the imidazole clamp as chirality element, one of the possible *cis* isomers of **1** should be energetically disfavored. Thereby a switching process between the *trans*-**1** and only one of the *cis* isomers should take place.

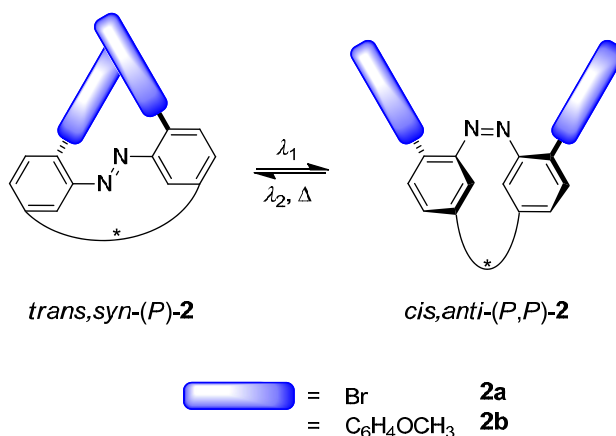


**Scheme 2.1:** Unidirectional switching process of azo switch **1**.

To proof the unidirectional switching process photoisomerization experiments were accomplished. Using 2D NOESY spectra it was possible to determine distances of certain protons of the respective isomer. The investigated distances of *trans*-**1** agreed with B3LYP/6-31G\* theoretically calculated distances. Furthermore the experimental obtained results for the *cis* isomer could only be accommodated to the *cis*-(*P*)-**1**. Spectra of UV/CD analysis were compared with TD-DFT-B3LYP/6-31G\* simulated spectra and delivered the same results. Reisomerization was achieved by heating or due to irradiation with visible light. Hence azo switch **1** performs verifiable a reversible unidirectional switch.

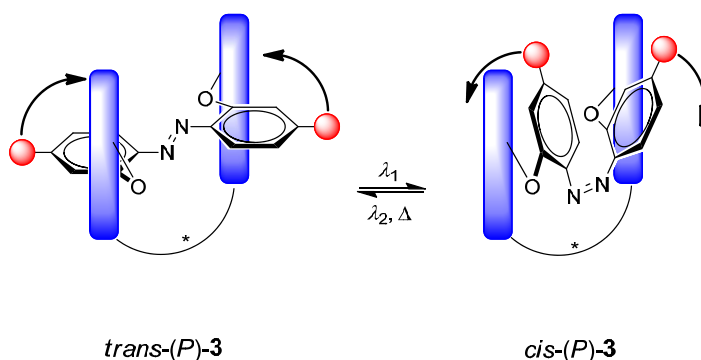
Azo switches **2a** and **2b** exhibit in contrast to the simple switch **1** substitutions in *ortho,ortho'*-position. After successful synthesis a reversible switch of the residues vertical to the switching element (azobenzene) should be demonstrated. The hypothesis was that for the *ortho,ortho'*-substituted systems following switching occurs: In the *trans* isomer the *ortho,ortho'*-substituents have the smallest distance, while in the *cis* isomer they exhibit the greatest range to each other. By 2D NOESY spectra and UV/CD measurements it was possible to confirm this hypothesis as comparing the experimental given results with DFT calculations. It was proved that a

light induced reversible isomerization takes place between *trans,syn*-(*P*)-**2** (small distance between the *ortho,ortho'*-substituents) and *cis,anti*-(*P,P*)-**2** (large distance between the *ortho,ortho'*-substituents).



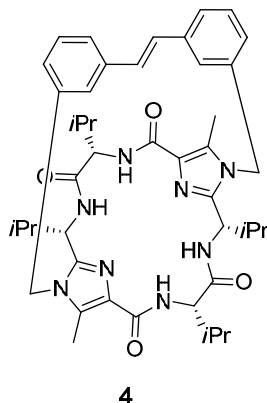
**Scheme 2.2:** Vertical switch of the chiral *ortho,ortho'*-substituted azobenzene switch **2**.

A further assignment was to clarify the isomerization process of the embedded azosystems **3a** and **3b**. By embedding an azobenzene unit into a chiral scaffold it should be possible to arrange the type (flapping process or rotation) as well as the direction of motion (unidirectionality). Consequently, the isomerization process is type-controlled *and* spatially-directed. Due to accomplished NMR and UV/CD measurements which were compared with DFT calculations it was possible to demonstrate a reversible light induced switch between the *trans-P* and *cis-P* isomer.



**Scheme 2.3:** Directed flapping process of the embedded azobenzene derivative **3**.

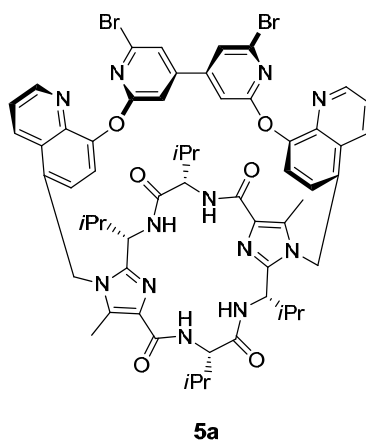
A further photochromic molecule which performs a light induced *trans*→*cis* isomerization is stilbene.<sup>[34]</sup> The synthesis of a stilbene derivative analog to azo switch **1** and investigations concerning the isomerization process was a further task of this work.



**Figure 2.2:** Stilbene switch **4**.

It was shown, that this system exhibits some disadvantages compared to the azo switch. By means of HPLC experiments it could be demonstrated that the *trans*-**4** as well as the *cis*-**4** isomer are stimulated via wavelength of 254 nm and that both perform the respective isomerization. The achieved photostationary state differs rarely from the *trans/cis* ratio in the starting measurement. Nevertheless a conclusion about the isomerization process was possible.<sup>[43]</sup>

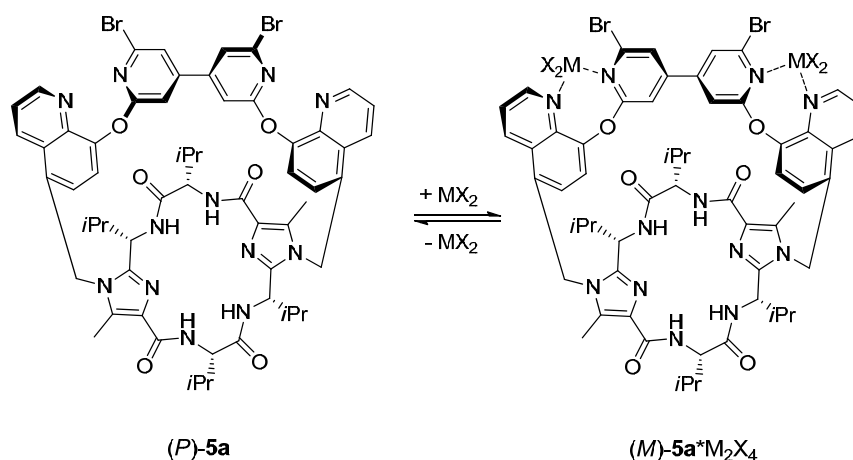
The last part in this thesis is about the synthesis and investigations of the metal-ion driven chirality switch **5** exhibiting 4,4'-bipyridine as central unit.



**Figure 2.3:** Chirality switch **5a**.

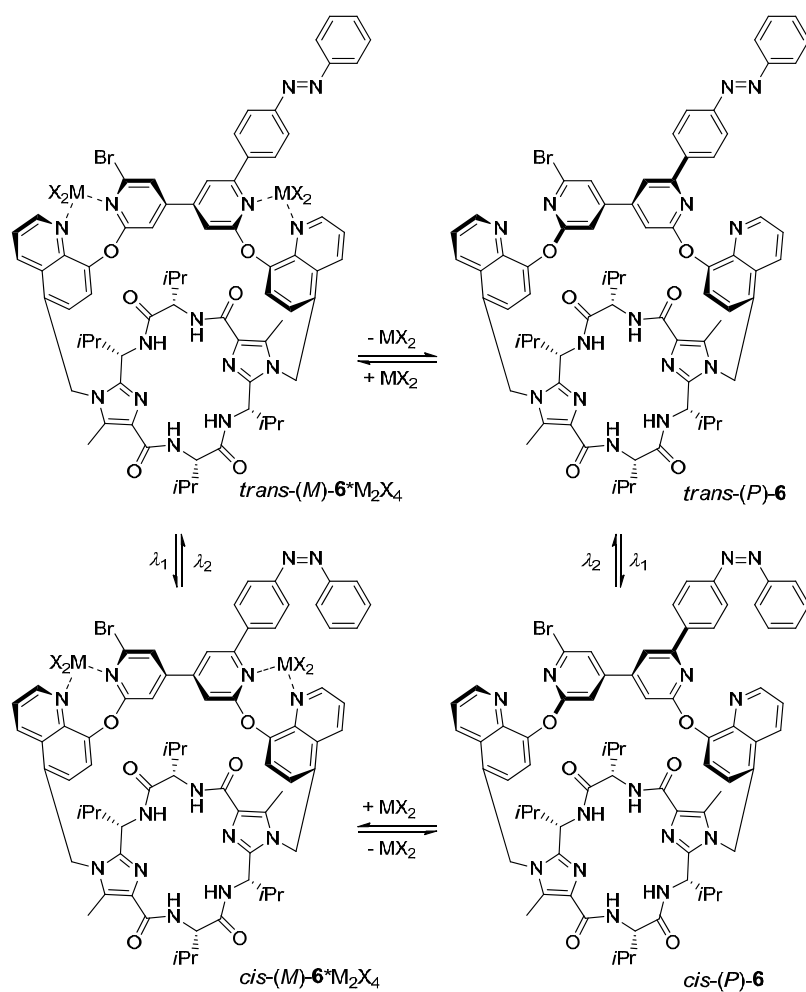


A switch, is called chirality switch, if due to a certain stimulus an inversion of configuration is achieved. The composed chirality pendulum<sup>[27]</sup> from Haberhauer which was enhanced to a 4-Stroke-Motor<sup>[7b]</sup> was model for the new system. Therefore the imidazole clamp was bridged by quinoline linker with the bipyridine unit. Using B3LYP/6-31G\* calculations it was determined that the bipyridine system **5a** is *P*-configured, while the *M* configuration is favored in the complex state. Comparing the simulated UV and CD spectra with the experimentally accomplished measurements a inversion of configuration was confirmed. To return to the initial state addition of the stronger complexing agent cyclam was needed.



**Scheme 2.4:** Switching process of the chirality switch **5a**.

Because system **5a** can act as chirality switch it was enhanced to the four-stroke motor **6**. Therefore one bipyridine ring was substituted with an azobenzene unit. On the basis of UV and CD spectroscopic analysis it was possible to prove the four states of the unidirectional switching process of the azobipyridine system **6**.



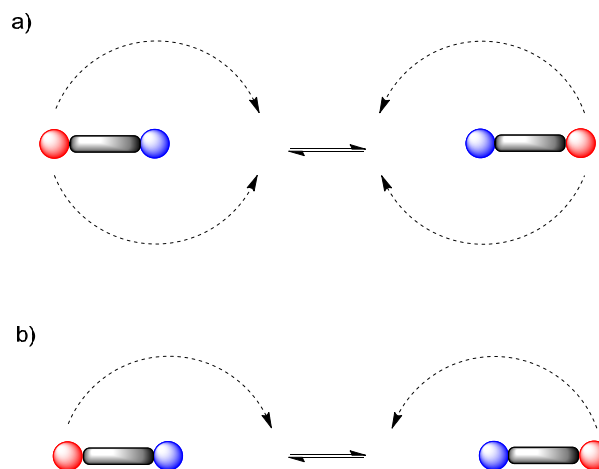
**Scheme 2.5:** Switching process of the molecular pushing motor **6**.

## 3. Einleitung

### 3.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

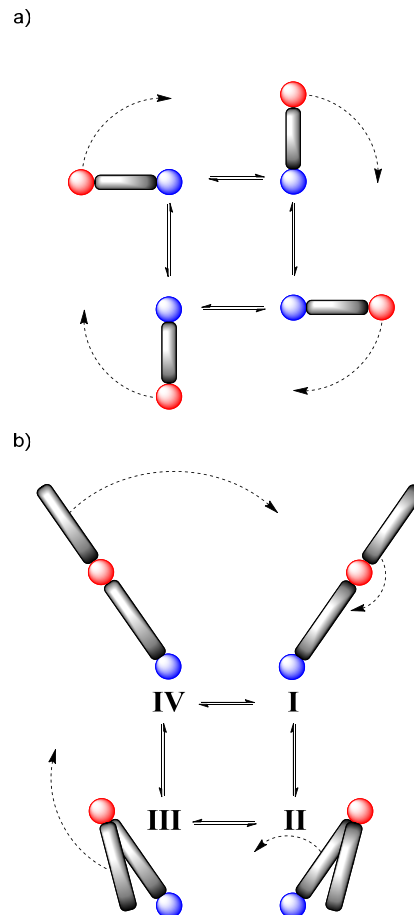
#### 3.1.1 Molekulare Maschinen

Ein Forschungsgebiet, das in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewann und noch immer intensiv bearbeitet wird, ist das der molekularen Maschinen. Vorbilder sind gesteuerte Bewegungen auf molekularer Ebene in vielen Prozessen der Natur.<sup>[1]</sup> Molekulare Maschinen lassen sich in zwei Grundtypen unterteilen, Schalter und Motoren. Durch externe Stimulation sind diese beiden Systeme in der Lage gezielt Bewegungen zu vollziehen, allerdings weisen sie in ihrem Bewegungsablauf eindeutige Unterschiede auf. Schalter beeinflussen Systeme als Funktion ihres Zustandes. Das bedeutet, dass bei ihrer Rückkehr in den Ursprungszustand alle auf die Umgebung wirkenden mechanischen Effekte wieder aufgehoben werden. Die Bewegung selbst kann sowohl bidirektional als auch unidirektional erfolgen.



**Schema 3.1:** Bewegungsablauf eines Schalters: a) bidirektional; b) unidirektional (blau: Stator, rot: Rotor).

Im Falle der Motoren ist ein unidirektionaler Bewegungsablauf die Grundbedingung. Diese molekularen Maschinen beeinflussen Systeme als Funktion der Trajektorie ihrer Bestandteile oder des Substrats und kehren damit auf einem anderen Weg zum Ausgangszustand zurück. Aufgrund dieser Tatsache verrichtet ein Motor im Gegensatz zum Schalter mechanische Arbeit, welche von der Bewegungsamplitude und von der Stärke des Stimulus abhängig ist.



**Schema 3.2:** Schematische Darstellung möglicher Bewegungsabläufe von Motoren: a) molekularer Rotationsmotor (vier Zustände mit 90°-Teilrotationen; blau: Stator; rot: Rotor); b) molekularer Schubmotor (vier Zustände; zwei Rotationsprozesse: IV→I und II→III; zwei Klappprozesse: I→II und III→IV).

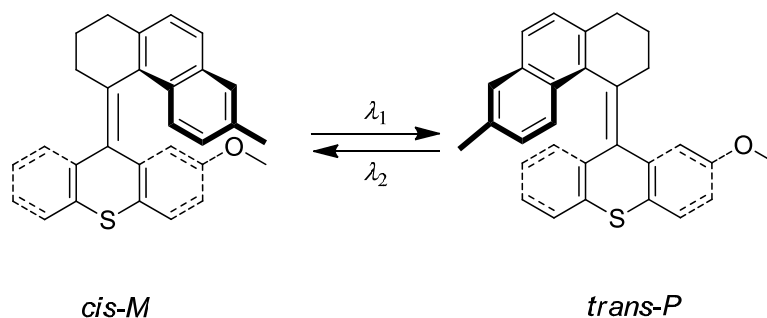
In der Literatur finden sich sehr viele Beispiele für Schalter<sup>[2]</sup>, Motoren<sup>[3]</sup> und Shuttle<sup>[1c, 4]</sup>. Die meisten bekannten molekularen Maschinen gehören jedoch zu der Gruppe der Schalter. Jede molekulare Maschine besitzt eine bestimmte schaltbare Einheit, die aufgrund externer Stimuli wie Licht, Metallionen-Zugabe, pH-Wert-Änderung oder durch Elektronenprozesse gezielt eine Bewegung vollführen kann.<sup>[1d]</sup>

### 3.1.2 Lichtinduzierte Schaltsysteme

Photochrome Moleküle erfahren durch elektromagnetische Strahlung eine reversible Umwandlung von einem Ursprungszustand in einen anderen Zustand. Beide Zustände weisen Unterschiede in ihren Absorptionsspektren auf.<sup>[5]</sup> Diese Umwandlungen können durch Ringschlussreaktionen, Isomerisierungen oder Protonentransfer-Prozesse hervorgebracht werden.<sup>[6]</sup> Insbesondere

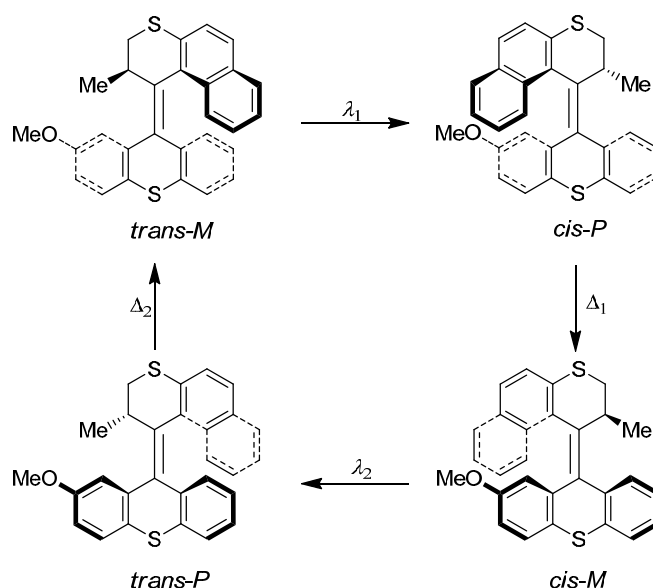
Doppelbindungen, die lichtinduziert eine *trans*→*cis*-Isomerisierung vollziehen, finden als schaltbare Einheit in molekularen Schaltern und Motoren große Anwendung.<sup>[1d]</sup>

Im Jahre 2001 beschrieben Feringa *et al.* ein Schaltsystem, das von einem chiroptischen Schalter zu einem lichtgesteuerten molekularen Motor weiterentwickelt werden konnte. Der chiroptische Schalter beruht auf dem Prinzip der reversiblen Umkehr seiner Helixität, bedingt durch die photochemische *cis*→*trans*-Isomerisierung seiner Doppelbindung.<sup>[1e]</sup>



**Schema 3.3:** Isomerisierungsprozess des chiroptischen Schalters von Feringa *et al.*<sup>[1e]</sup>

Der Schaltprozess kann bis zu zwanzigmal wiederholt werden. Danach liegt eine Racemisierung von ungefähr 10% vor, d.h. der Schaltprozess selbst verläuft nicht quantitativ. Um dieses System zu einem molekularen Rotationsmotor zu erweitern, mussten drei Grundsätze erfüllt werden. Erstens musste die Rotationsbewegung wiederholbar, zweitens energieverbrauchend und drittens unidirektional sein. Mit Hilfe geeigneter Substituenten im Grundsystem gelang es Feringa *et al.* schließlich einen solchen Rotationsmotor zu entwickeln.<sup>[1e]</sup>

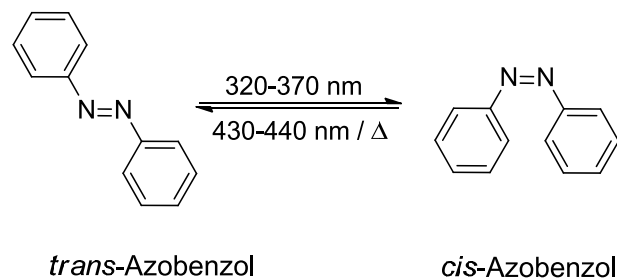


**Schema 3.4:** Zyklus des Rotationsmotors von Feringa *et al.*<sup>[1e]</sup>

Der Rotationsprozess verläuft über vier Stereoisomere, die Isomerisierung geschieht abwechselnd thermisch und photochemisch.

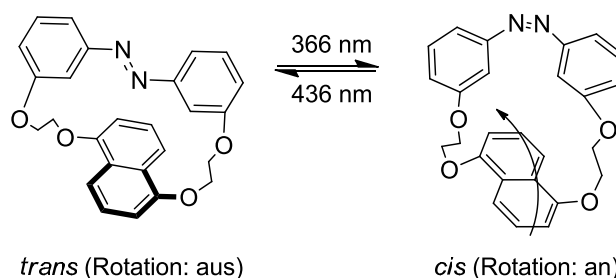
Ein photochromes Molekül, dessen Isomerisierung intensiv untersucht und am häufigsten für molekulare Maschinen<sup>[4k, 7]</sup> verwendet wurde, ist das Azobenzol.<sup>[8]</sup>

Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Wellenlänge findet eine *trans*→*cis*-Isomerisierung statt. Beide Isomere unterscheiden sich in ihrer Konfiguration und weisen verschiedene Absorptionsspektren auf. Die *trans*-Azobenzolderivate absorbieren hauptsächlich bei einer Wellenlänge ab 320 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande) und können daher mit Hilfe einer Wellenlänge von 320-370 nm in die *cis*-Form überführt werden. Absorptionsspektren der *cis*-Isomere weisen dagegen eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im sichtbaren Bereich bei 430-440 nm auf. Somit kann die Rückisomerisierung mit sichtbarem Licht erfolgen. Alternativ dazu kann sich die Rückisomerisierung auch thermisch ereignen, weil das *trans*-Isomer thermodynamisch stabiler ist.<sup>[8-9]</sup>



**Schema 3.5:** Lichtinduzierte Isomerisierung von Azobenzol.<sup>[8]</sup>

Die größte Anwendung findet das Azobenzol in molekularen Schaltern. Tamaoki *et al.* verwendeten die Azobenzoleinheit beispielsweise als lichtkontrollierbare molekulare Bremse mit einer vollständigen An-Aus-Rotation.<sup>[10]</sup>

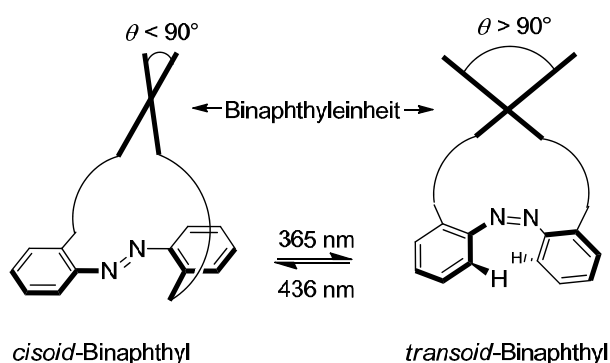


**Schema 3.6:** Lichtkontrollierbare Azobenzolbremse.<sup>[10]</sup>

Die Azobenzoleinheit ist in *meta*-Position über Ethylenglykol-Linker mit einer Naphthalineinheit verknüpft. Liegt die Azobenzoleinheit in der *trans*-Form vor, wird

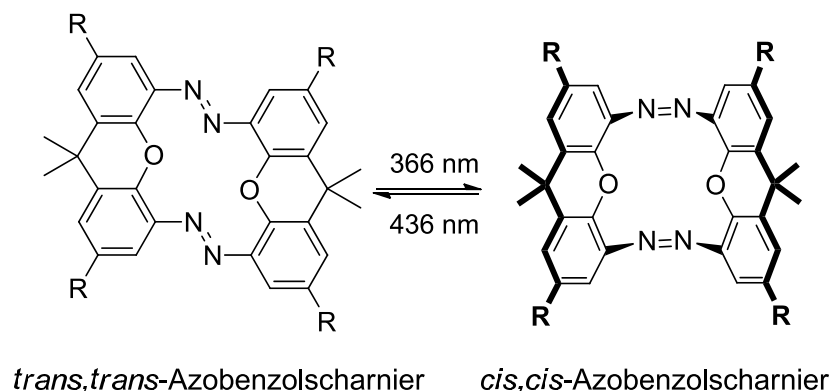
die Rotation der Naphthalineinheit gehindert (Bremse an, Rotation aus). Erfolgt nun die Einstrahlung einer Wellenlänge von 366 nm findet die Isomerisierung zum *cis*-Isomer statt und die Naphthalineinheit kann ungehindert rotieren (Bremse aus; Rotation an).

Die Arbeitsgruppe um Takaishi beschäftigt sich mit Schaltern, bei denen die Azoeinheit über Methylenlinker mit Binaphthyleinheiten verbunden ist. Es wird eine Änderung des Diederwinkels der Naphthylringe durch die unterschiedlich vorliegenden Isomere erzwungen.<sup>[11]</sup>



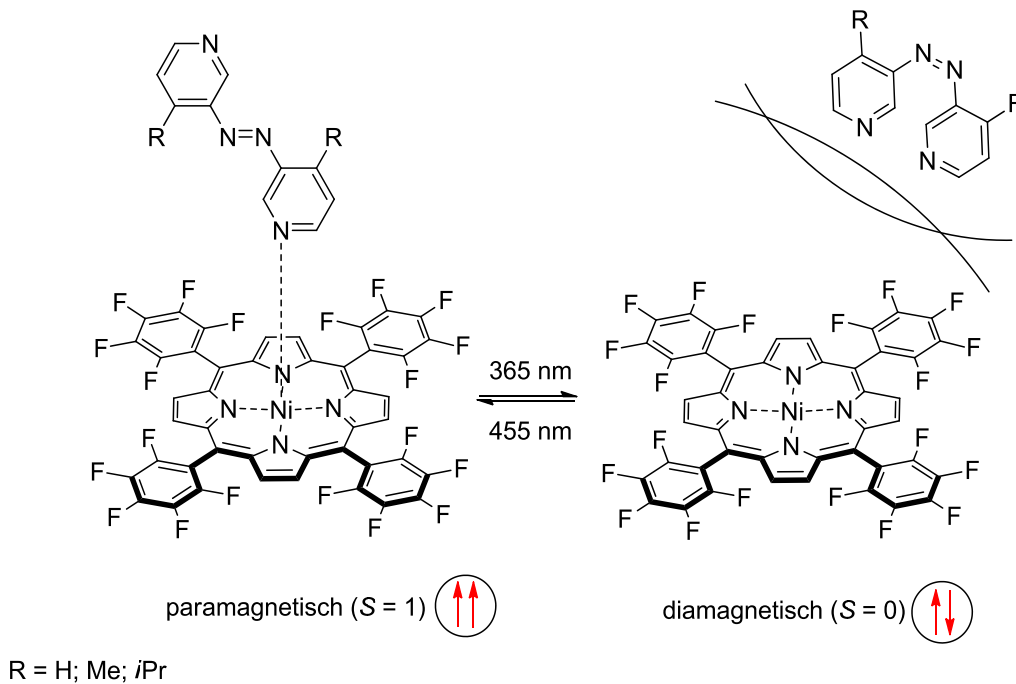
**Schema 3.7:** Binaphthyl-Azobenzolsystem zur Kontrolle des Diederwinkels der Naphthylringe.<sup>[11]</sup>

Ein weiteres Beispiel für einen lichtinduzierten Schalter auf Basis einer Azobenzoleinheit ist das molekulare Scharnier, das 2004 von Yasuo und Tamaoki publiziert wurde. Zwei planar vorliegende Moleküleinheiten sind über zwei Azoeinheiten in *trans,trans*-Form miteinander verknüpft. Erfolgt eine konzertierte Photoisomerisierung kommt es zur Änderung des Winkels der Arylringeinheiten bis hin zu  $90^\circ$ . Das *cis,cis*-Isomer ist im Vergleich zu anderen Systemen recht stabil, was in der hohen Energie des gespannten *trans,cis*-Isomers begründet ist.<sup>[12]</sup>



**Schema 3.8:** Lichtschaltbares molekulares Scharnier.<sup>[12]</sup>

Thies *et al.* nutzten Azobenzolpyridine, um eine lichtinduzierte Spinänderung in Nickelporphyrinen zu erzeugen. In der *trans*-Konfiguration koordiniert das Azopyridin (axialer Ligand) mit dem Nickelporphyrin und bildet paramagnetische Komplexe. Erfolgt eine Bestrahlung dieses Komplexes mit 365 nm, vollzieht das Azopyridin eine *trans*→*cis*-Isomerisierung und die Bindung zum Porphyrin wird aufgrund sterischer Hinderung reduziert. Durch die Dissoziation des *cis*-Isomers entsteht das diamagnetische quadratisch planare Nickelporphyrin.<sup>[13]</sup>



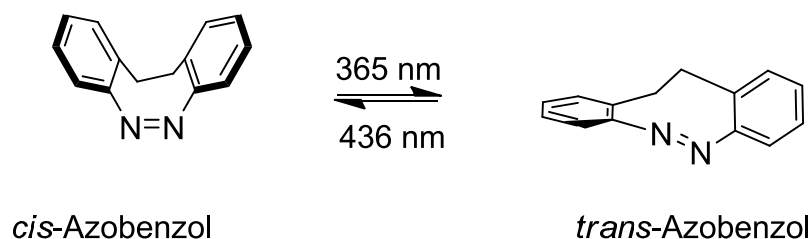
**Schema 3.9:** Lichtinduzierte Spinänderung eines Nickelporphyrins durch ein Azobenzolpyridin als externer Ligand.<sup>[13]</sup>

Weiterhin kommen Azobenzole auch in biologisch relevanten Molekülen zum Einsatz. Wolley *et al.* nutzten beispielsweise ein Azobenzolderivat, um die Helixstruktur eines Peptids photokontrollierbar zu machen.<sup>[14]</sup>

In den letzten drei Jahren fokussierte sich die Forschung darauf die *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azobenzolen mittels sichtbaren Lichts induzieren zu können.<sup>[15]</sup> Erreicht wird dies durch geeignete *ortho*-Substitution der Azoeinheit. Im Jahre 2009 wurde von Siewertsen *et al.* ein *ortho*-verbrücktes Azobenzol vorgestellt, das einen Isomerisierungsprozess aufweist, der entgegengesetzt zu allen bisher bekannten Azobenzolderivaten verläuft. In seinem stabilen Zustand liegt es als *cis*-Isomer vor und kann mit Hilfe von blauem Licht ( $\lambda = 370\text{-}400\text{ nm}$ ) in die *trans*-Form überführt



werden. Die Rückisomerisierung erfolgt mittels grünem Licht mit einer Wellenlänge von 480-550 nm.<sup>[16]</sup>

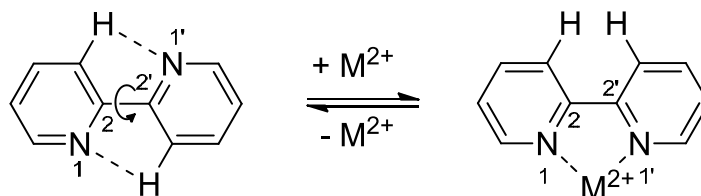


**Schema 3.10:** Isomerisierung eines verbrückten Azobenzols.<sup>[16]</sup>

Aufgrund dieser Eigenschaft wurde das verbrückte Azobenzol weiter substituiert und in bereits bekannten Systemen statt der üblichen Azobenzole eingesetzt.<sup>[17]</sup>

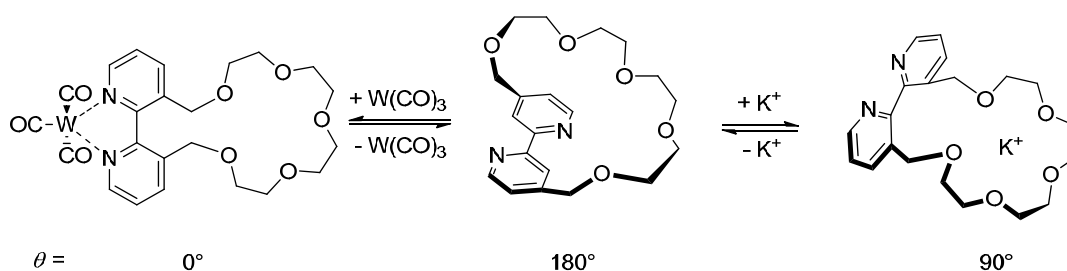
### 3.1.3 Metallinduzierte Schaltsysteme

Die Entwicklung von molekularen Maschinen, deren Schaltung metallinduziert stattfindet, gewann in den 1980er-Jahren an Bedeutung. Innerhalb von sechs Jahren wurden einige Schaltsysteme auf Basis von Bipyridinen entworfen, beispielweise zeigt das 2,2'-Bipyridin eine hohe Bewegungsamplitude von etwa 180° auf, die den Einsatz in metallinduzierten Schaltsystemen äußerst attraktiv macht.



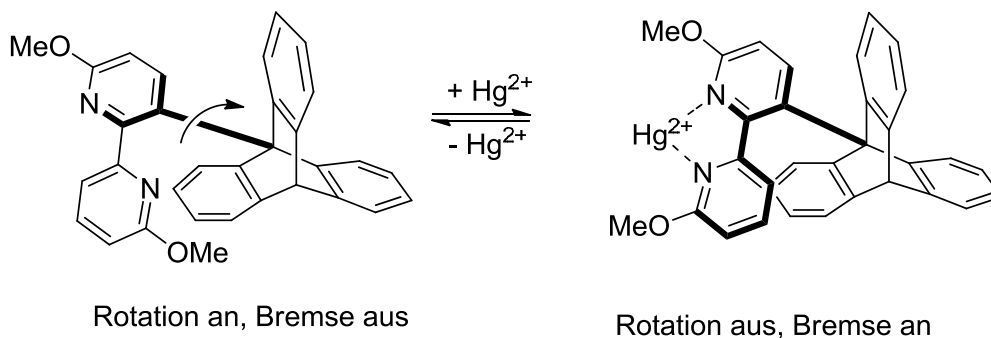
**Schema 3.11:** Metall-betriebener Schaltprozess von 2,2'-Bipyridin.

Rebek *et al.* publizierten 1979 ein makrocyclisches Polyethersystem, bei dem eine 2,2'-Bipyridineinheit einen Kronenether verbrückt und als allosterischer Rezeptor dienen kann. Im Ausgangszustand liegt ein N1-C2-C2'-N1'-Diederwinkel von 180° vor. Erfolgt die Zugabe von Wolframionen, wird die Bipyridineinheit koordiniert und der N1-C2-C2'-N1'-Diederwinkel beträgt 0°. Dadurch wird der Kronenether verzerrt und seine Bindung mit Kaliumionen wird erschwert. Bildet der Kronenether hingegen einen Komplex mit Kaliumionen, ändert sich der N1-C2-C2'-N1'-Diederwinkel des Bipyridins um ca. 90°. <sup>[18]</sup>



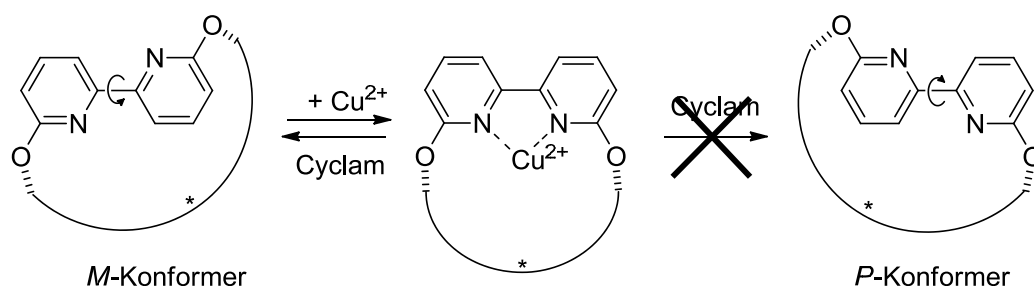
**Schema 3.12:** Schaltprozess eines allosterischen Rezeptors.<sup>[18]</sup>

Weiterhin wurde eine molekulare Bremse basierend auf einer 2,2'-Bipyridineinheit von Kelly *et al.* entwickelt. Im unkomplexierten Zustand kann die Triptycylgruppe frei rotieren (Bremse aus, Rotation an). Wird die Bipyridineinheit mit einem  $Hg^{2+}$ -Ion komplexiert, kommt es zu einem Stoppen der Rotation, indem einer der beiden Pyridinringe in die Triptycylgruppe hineinragt (Bremse an, Rotation aus).<sup>[19]</sup>



**Schema 3.13:** Molekulare Bipyridin-Bremse.<sup>[19]</sup>

Von Haberhauer wurde ein Kupferionen-betriebenes molekulares Scharnier publiziert, bei dem ein unidirektionaler Öffnungs-Schließ-Mechanismus zwischen dem unkomplexierten Zustand (Schema 3.14, *M*-Konformer) und dem komplexierten Zustand stattfindet.<sup>[20]</sup> Als Schalteinheit wurde das 2,2'-Bipyridin eingesetzt. Indem dieses durch ein Chiralitätselement fixiert ist, wird im unkomplexierten Zustand eine planare Chiralität induziert und es können zwei Konformere vorliegen. Das *M*-Konformer ist gegenüber dem *P*-Konformer energetisch begünstigt. Somit liegt letzteres unter Standardbedingungen in Lösung nicht vor. Erfolgt nun die Zugabe von Kupferionen findet der unidirektionale Schließmechanismus statt und der Diederwinkel ( $\theta_{N1-C2-C2'-N1'}$ ) ändert sich von  $180^\circ$  auf  $0^\circ$ . Durch Zugabe des starken Komplexbildners Cyclam kehrt das System in seinen Ausgangszustand zurück.

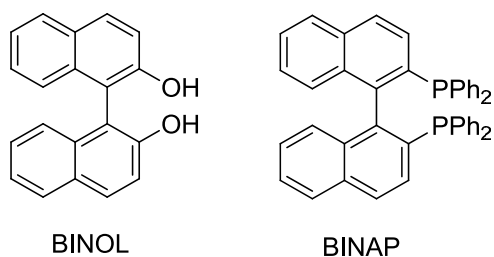


**Schema 3.14:** Öffnungs-Schließ-Mechanismus eines Bipyridinscharniers.<sup>[20]</sup>

### 3.1.4 Unidirektionales Schalten als Notwendigkeit für den Bau molekularer Motoren

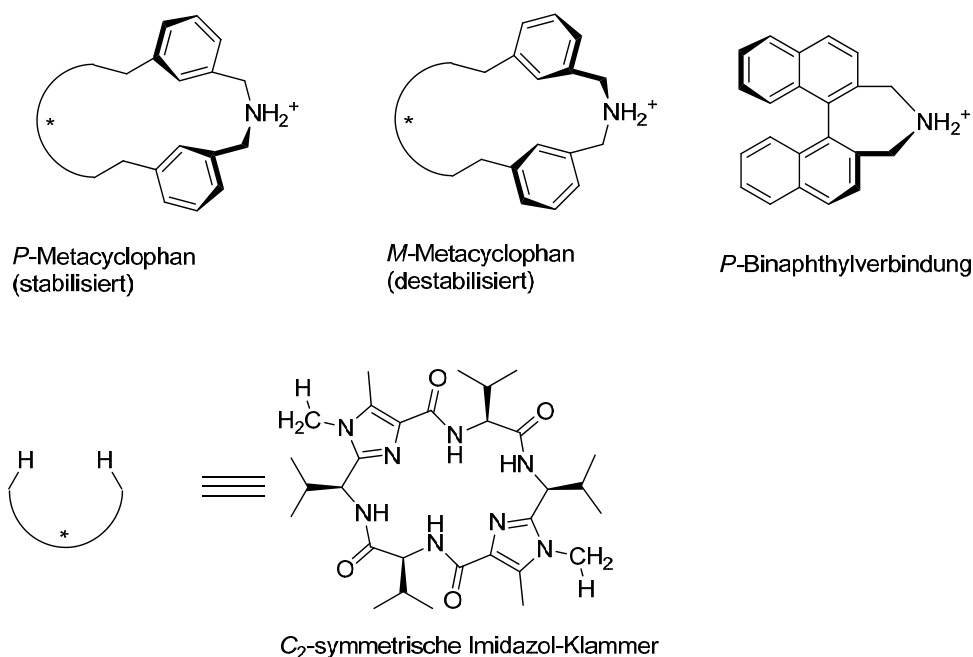
Für die Entwicklung molekularer Motoren ist ein reversibler unidirektionaler Schaltprozess Grundvoraussetzung.

Eine Möglichkeit, unidirektionales Schalten zu erzwingen, ist die Kontrolle der Chiralität, wie beispielsweise bei dem Rotationsmotor von Feringa<sup>[1e]</sup> durch die Einführung einer Chiralitätsachse. Letzteres ist durch die Verwendung von Binaphthyleinheiten (BINOL und BINAP) möglich. Durch sie wird eine hohe Rotationsbarriere zwischen den Isomeren (somit Atropisomere) erzeugt und eine Trennung der Enantiomere wird ermöglicht.<sup>[21]</sup> Die Energiebarriere muss mindestens  $96 \text{ kJmol}^{-1}$  betragen.



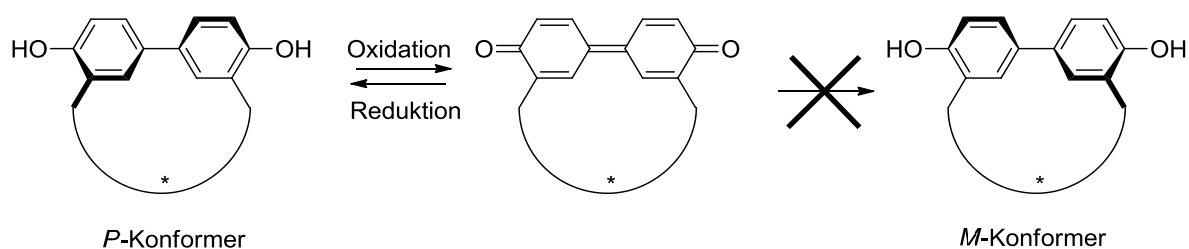
**Abbildung 3.1:** Strukturen von BINOL und BINAP.

Im Jahre 2007 veröffentlichte Haberhauer eine Alternative zu Binaphthylen.<sup>[22]</sup> Mit Hilfe einer  $C_2$ -symmetrischen Klammer war es möglich eine chirale Konformation eines Metacyclophans mit einem deutlich intensiveren Chiralitätstransfer zu stabilisieren.



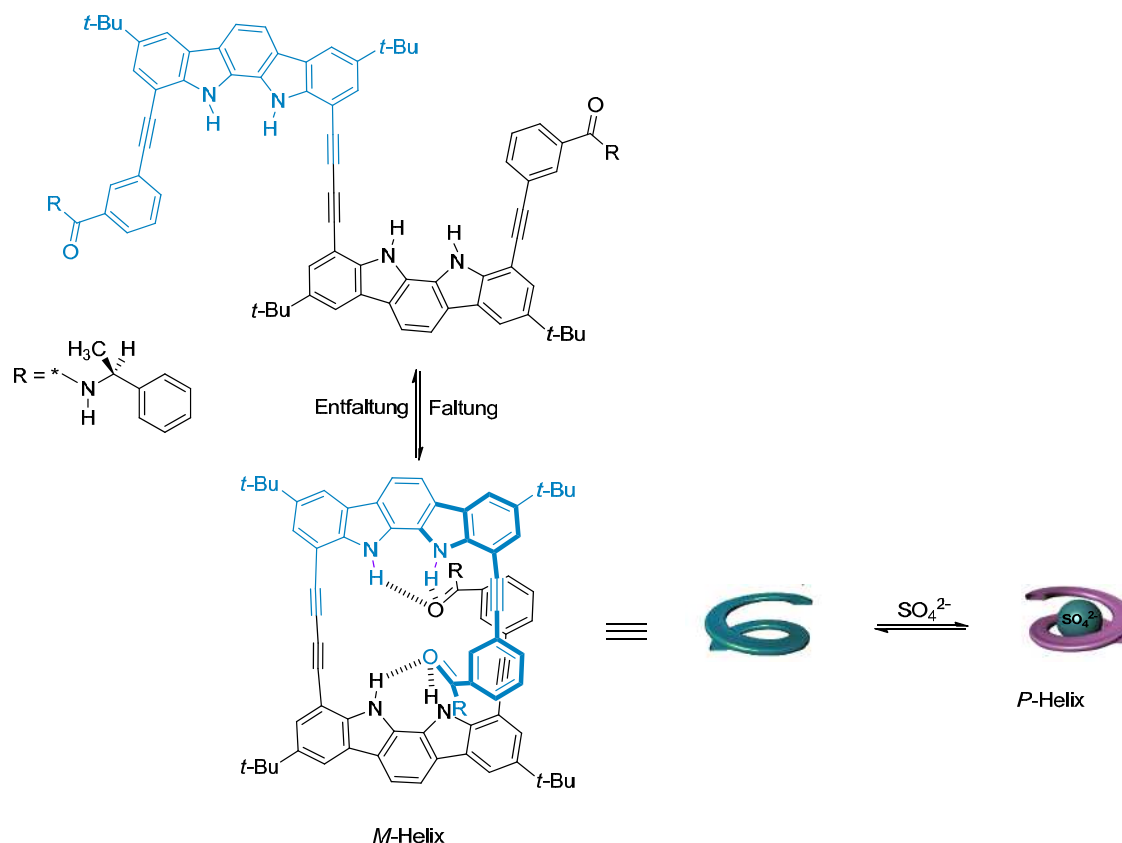
**Abbildung 3.2:** Strukturen der *P*- und *M*-konfigurierten Metacyclophane, der entsprechenden *P*-Binaphthylverbindung und der  $\text{C}_2$ -symmetrischen Imidazol-Klammer.<sup>[22]</sup>

In den darauf folgenden Jahren wurde im Arbeitskreis Haberhauer die Klammer mit verschiedenen achiralen Untereinheiten verbrückt, um unidirektionale Schalter zu entwickeln. Neben dem bereits erwähnten Metallionen-betriebenen Scharnier (Schema 3.14) konnte ein Redoxschalter synthetisiert werden, bei dem die Oxidation zu einer unidirektionalen Rotation um eine C-C-Einfachbindung führt.<sup>[23]</sup>



**Schema 3.15:** Unidirektionaler Schaltprozess des Redoxschalters.<sup>[23]</sup>

Eine besondere Herausforderung ist die reversible Inversion der Konfiguration eines Schaltsystems. Es gibt mehrere Systeme die eine einmalige Helixinversion aufweisen.<sup>[24]</sup> Suk *et al.* beschrieben eine reversible Helixinversion eines chiroptischen Schalters auf Basis von Foldameren.<sup>[25]</sup> Die *M*-Helix ist gegenüber der *P*-Helix unter Standardbedingungen begünstigt. Wird Tetrabutylammoniumsulfat hinzugegeben, erfolgt eine Helixinversion zum *P*-Konformer.

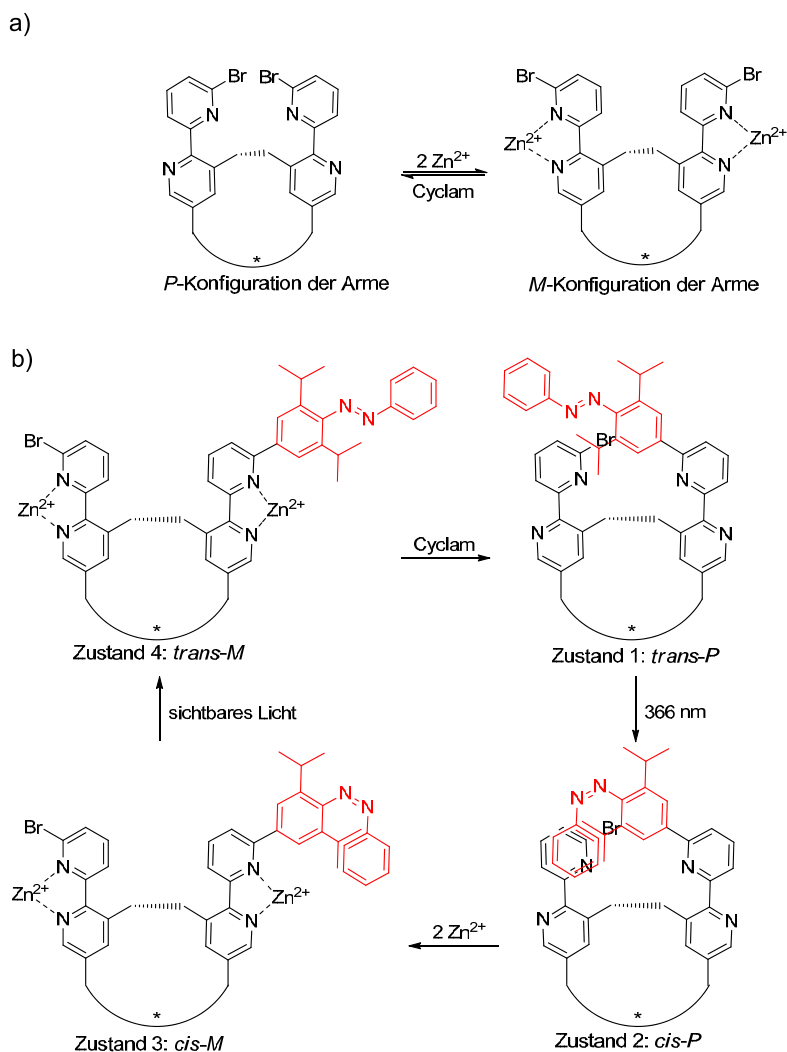


**Schema 3.16:** Struktur und Helixinversion des Foldamers von Suk *et al.*<sup>[25]</sup>

Eine Kontrolle axialer Chiralität konnte 2007 durch lösungsmittelabhängige Atropisomerisierung eines Biarylsystems durchgeführt werden.<sup>[26]</sup> Mit Hilfe von NMR- und CD-Studien konnte bewiesen werden, dass in *n*-Hexan ein anderes Isomer vorliegt, als in Methanol. Allerdings stellt die Wiederholbarkeit und Reversibilität dieser Schaltung Probleme dar.

Im Jahre 2010 wurde von Haberhauer ein Metallionen-betriebenes Chiralitätsspendel publiziert, das eine vollständig reversible Schaltung mit großer Bewegungsamplitude aufweist.<sup>[27]</sup> Das System besteht aus 2,2'-Bipyridinen, deren durch die cyclopeptidische Klammer fixierten Pyridinringe eine eindeutige Orientierung zueinander einnehmen. Im unkomplexierten Zustand liegt die *P*-Konfiguration vor, weil das *M*-Isomer energetisch ungünstiger ist. Dadurch sind auch die Arme an den Pyridinringen *P*-konfiguriert. Erfolgt die Zugabe von zweiwertigen Metallionen kommt es zur Komplexbildung. Die Bipyridinringe sind nun weiterhin *P*-konfiguriert, jedoch weisen die Arme durch die Komplexbildung eine *M*-Konfiguration auf. Somit findet eine Inversion der Konfiguration der Arme statt (Schema 3.17a). Ein Jahr später wurde dieses Chiralitätsspendel zu einem 4-Takt-Schubmotor erweitert.<sup>[7b]</sup> Dazu

wurde eine der beiden Bipyridineinheiten mit einem lichtinduzierbaren Azobenzol verknüpft. Durch abwechselnde Stimulation ist es möglich, dass das System vier Zustände durchläuft (Schema 3.17b).



**Schema 3.17:** Unidirektionale Schaltprozesse: a) Chiralitätsspendel<sup>[27]</sup>; b) 4-Takt-Schubmotor.<sup>[7b]</sup>

Im ersten Zustand liegt das System als *trans-P* vor. Durch Einstrahlung einer Wellenlänge von 366 nm isomerisiert die Azoeinheit von der *trans*- in die *cis*-Form, daraus geht Zustand 2 hervor (*cis-P*). Im nächsten Schritt wird der Komplex durch Zugabe zweiwertiger Metallionen gebildet und eine Inversion der Konfiguration der Arme (Brom und Azobenzolsubstituent) findet statt (Zustand 3, *cis-M*). Anschließend erfolgt die Rückisomerisierung mit sichtbarem Licht (Zustand 4, *trans-M*). Um den Ausgangszustand 1 wieder zu erreichen, wird der stärkere Komplexbildner Cyclam hinzugegeben.

### 3.2 Ziel der Arbeit

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer molekularer Schalter mit einem unidirektionalen Bewegungsprozess. Azobenzol und Bipyridin kamen bisher als schaltbare Einheiten in molekularen Maschinen vielfach zum Einsatz, jedoch ist ihre Anwendungsbreite noch nicht erschöpft.

Im Falle von Azobenzolschaltern spielt Chiralität eine große Rolle<sup>[11]</sup>, aber von einer unidirektionalen Schaltung und der gezielten Nutzung der Azobenzoleinheit als Chiralitätselement wurde bisher nicht berichtet. Azoschalter **1** wurde bereits einmalig im Arbeitskreis Haberhauer hergestellt, jedoch bezüglich seiner lichtinduzierten Schaltung nicht untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Azoschalter **1** erneut synthetisiert sowie die *ortho,ortho'*-substituierten Azoschalter **2a** und **2b** hergestellt. Bei dem Grundgerüst handelt es sich um die in Kapitel 3.1.4 vorgestellte  $C_2$ -symmetrische Klammer, die über Methylenlinker mit der jeweiligen Azobenzoleinheit (Schalter **2b** ist eine Erweiterung von **2a**) verknüpft ist.

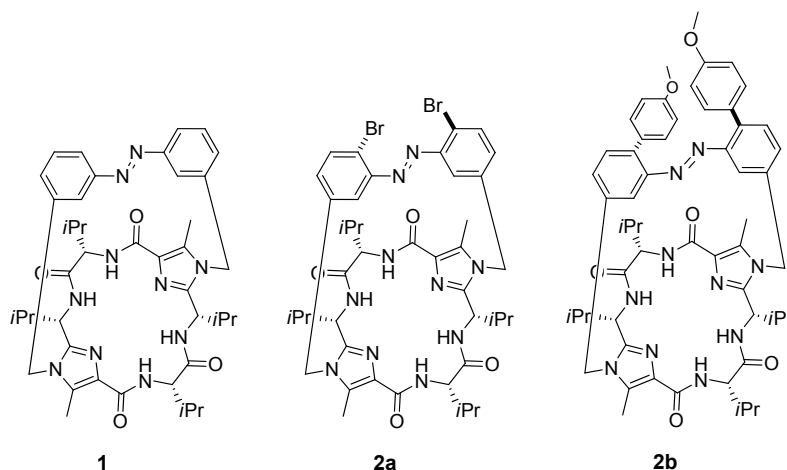
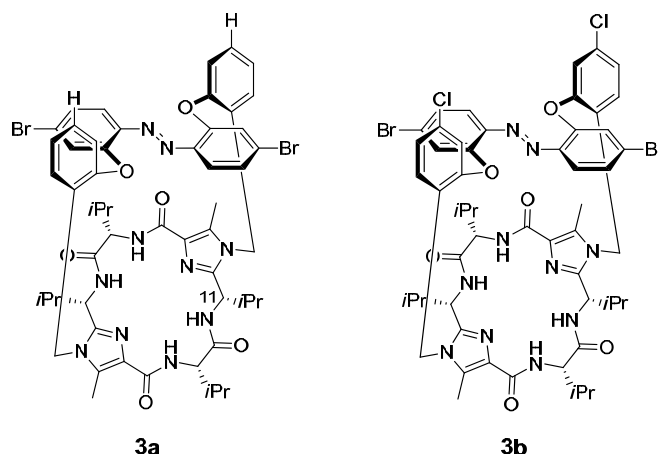


Abbildung 3.3: Azoschalter **1**, **2a** und **2b**.

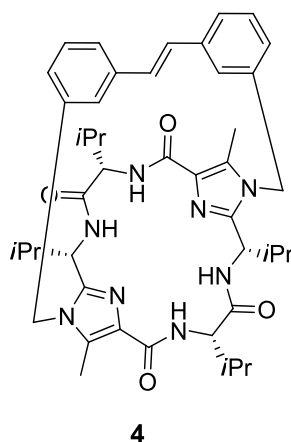
Der einfache Azoschalter **1** dient zur Überprüfung der Funktionsweise des unidirektionalen Schaltprozesses durch lichtinduzierte Isomerisierung vom *trans*- in das *cis*-Isomer und zurück. Die Untersuchungen der *ortho,ortho'*-substituierten Systeme **2a** und **2b** sollten Aufschluss über die Möglichkeit geben, eine senkrechte Schaltung der Substituenten zum Chiralitätselement zu realisieren. Das würde bedeuten, dass sich der Abstand der *ortho,ortho'*-Substituenten bedingt durch die *trans*→*cis*-Isomerisierung vergrößert und somit einen Schaltprozess entgegen aller bisher bekannten Azobenzolsysteme aufweist.



**Abbildung 3.4:** Eingebettete Azobenzolsysteme **3a** und **3b**.

Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit die eingebetteten Azobenzolsysteme **3a** und **3b** auf ihre gerichtete *und* gelenkte Isomerisierung untersucht und mit den Systemen **1**, **2a** und **2b** verglichen.

Stilben vollzieht wie Azobenzol lichtinduziert eine Isomerisierung. Neben dem Azoschalter **1** wurde somit auch der Stilbenschalter **4** synthetisiert.



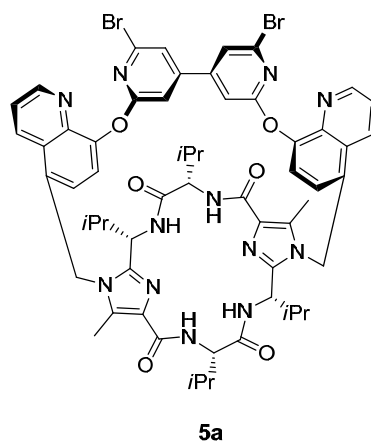
**Abbildung 3.5:** Stilbenschalter **4**.

Alle vorgestellten Schalter wurden zunächst im Hinblick auf ihren Schaltprozess mittels 2D-NMR-Spektroskopie untersucht. Die ermittelten Abstände wurden mit berechneten Abständen (DFT-Rechnungen: B3LYP/6-31G\*) verglichen. Zusätzlich erfolgten UV- und CD-Messungen in Acetonitril oder Methanol/Wasser, um die zuvor erhaltenen Ergebnisse bestätigen zu können.

In Metallionen-betriebenen Schaltern fand meist das 2,2'-Bipyridin breite Anwendung. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, einen Metallionen-induzierbaren Chiralitätsschalter mit dem oben genannten Chiralitätsspendel als Vorbild zu

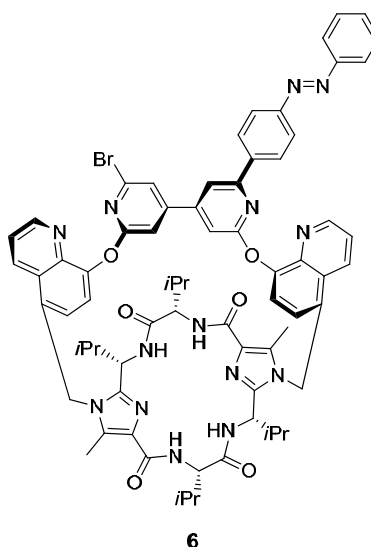


entwickeln. Allerdings sollte es sich bei der schaltbaren Einheit um das 4,4'-Bipyridin handeln, das meist für redoxbetriebene und *pH*-abhängige Schalter verwendet wird.<sup>[28]</sup> Das Zielmolekül **5a** besteht aus drei Einheiten, dem Chiralitätselement (Imidazol-Klammer), dem 4,4'-Bipyridin, und den verlinkenden Einheiten (Chinolin). Mit Hilfe der Chinolineinheiten ist es möglich, eine Rotation um die C-C-Bindung des 4,4'-Bipyridins durch Zugabe von Metallionen zu erzwingen.



**Abbildung 3.6:** Chiralitätsschalter **5a**.

Nach erfolgreicher Synthese und mittels UV- und CD-Spektroskopie nachgewiesener reversibler Chiralitätsschaltung von einer Konfiguration in die andere, sollte das System zu einem 4-Takt-Schubmotor mit einer lichtschaltbaren Einheit an einem der beiden Bipyridinringe weiterentwickelt werden.



**Abbildung 3.7:** 4-Takt-Schubmotor **6**.

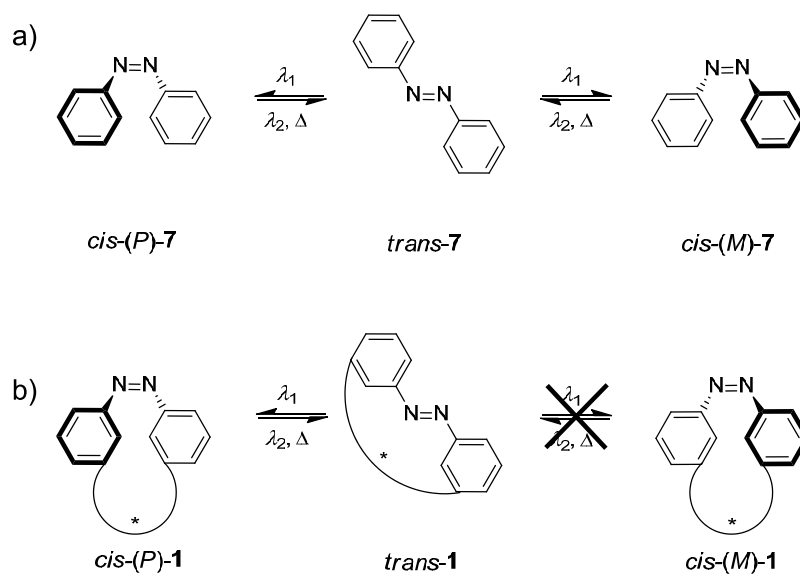
Somit wäre ein analoger Schaltprozess zu dem oben beschriebenen 4-Takt-Schubmotor (Schema 3.17) möglich.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Azobenzolsysteme

#### 4.1.1 Konzept der Azobenzolsysteme 1, 2a und 2b

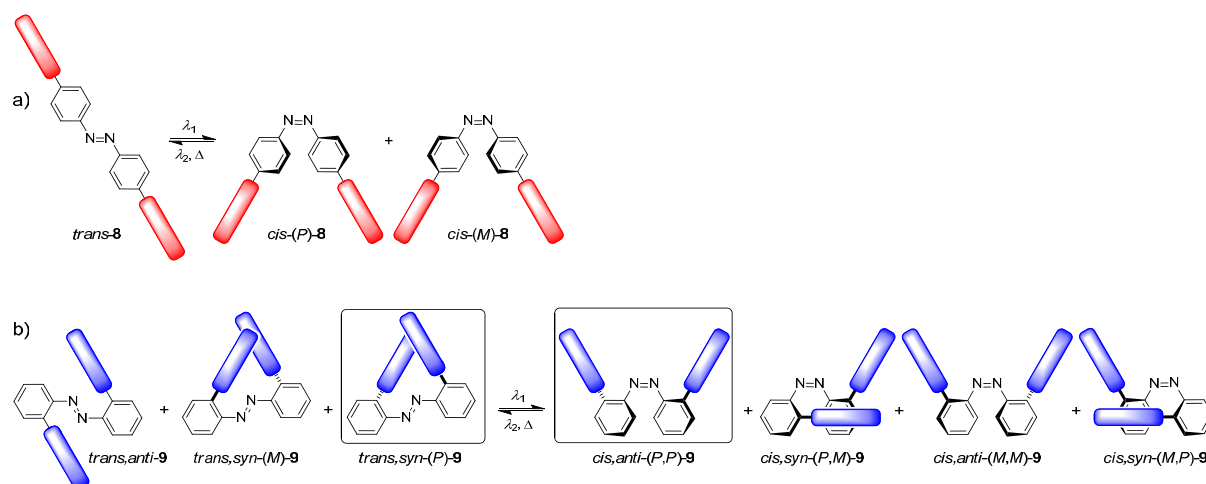
Azobenzol und seine Derivate finden als reversible Schaltsysteme breite Anwendung. Im Fokus dieser photochromen Moleküle steht dabei immer die lichtinduzierte Isomerisierung. Durch diesen Prozess vollzieht das meist thermodynamisch stabilere, gestreckte *trans*-Isomer eine Strukturänderung zur kompakten *cis*-Form.<sup>[8-9]</sup> Bei einer genaueren Betrachtung der Isomerisierung fällt auf, dass zwei enantiomere *cis*-Isomere (Schema 4.1a) gebildet werden. Es tritt also eine helikale Chiralität auf. Die Rückisomerisierung kann thermisch oder durch Licht erfolgen. Bei mehreren Schaltprozessen von Azobenzol und seinen Derivaten spielt Chiralität eine entscheidende Rolle.<sup>[11]</sup> Jedoch wurde eine unidirektionale Schaltung und somit die Nutzung der Azobenzoleinheit als Chiralitätselement bisher nicht verwirklicht. Durch den Einbau einer chiralen Klammer, welche die hohe Amplitudenänderung während der Isomerisierung zulässt und nur eine der beiden *cis*-Konformationen begünstigt, könnte dies jedoch erreicht werden (Schema 4.1b). Der Isomerisierungsprozess würde somit zwischen dem *trans*-Isomer und nur einem *cis*-Isomer (in Schema 4.1 das *cis*-(*P*)-1) stattfinden.



**Schema 4.1:** a) Bidirektionale lichtinduzierte Isomerisierung des unsubstituierten Azobenzols (**7**); b) unidirektionaler Schaltprozess des chiralen Azobenzol-Derivats **1**.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei Azobenzol-Derivaten ist die Position der Substitution. Ist ein Azobenzol *para,para'* substituiert, beruht dessen Schaltprozess darauf, dass die Reste im *trans*-Isomer die größte Entfernung und bei dem *cis*-Isomer den kürzesten Abstand zueinander aufweisen.

Betrachtet man den möglichen Schaltprozess *ortho,ortho'*-substituierter Azobenzol-Derivate<sup>[9d, g]</sup> ist die Anzahl der denkbaren Isomere höher. Bereits beim *trans*-Isomer besteht die Möglichkeit, dass die Substituenten in *ortho*-Position entweder *syn* oder *anti* stehen. Kommen große Substituenten zum Einsatz, ist in *syn*-Stellung sogar ein Kippen der Phenylringe aus der Ebene erforderlich, um die sterischen Wechselwirkungen dieser Substituenten zu minimieren. Damit sind neben dem *trans,anti*-**9**, die beiden Enantiomere *trans,syn*-(*M*)-**9** und *trans,syn*-(*P*)-**9** möglich. Aufgrund der Tatsache, dass bei dem *cis*-Isomer noch eine helikale Chiralität (siehe Schema 4.1) vorliegt, sind hier insgesamt vier mögliche Isomere mit einzubeziehen, nämlich *cis,anti*-(*P,P*)-**9**, *cis,anti*-(*M,M*)-**9**, *cis,syn*-(*P,M*)-**9** und *cis,syn*-(*M,P*)-**9** (Schema 4.2b). Das erste *P* bzw. *M* bezieht sich auf das chirale Element für das *cis*-Azobenzol und das zweite *P* bzw. *M* steht für Konfiguration der Arme in der *ortho,ortho'*-Position. Weiterhin denkbar wären die Isomere *cis,syn*-(*P,P*)-**9** und *cis,syn*-(*M,M*)-**9**. Allerdings stellen diese beiden energetisch keine stationären Punkte dar und sind somit zu vernachlässigen.



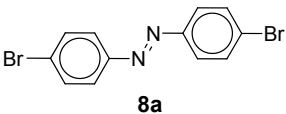
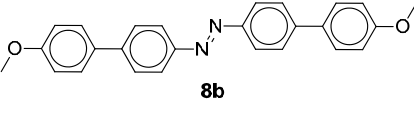
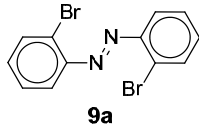
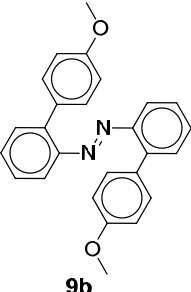
**Schema 4.2:** a) Isomerisierungsprozess des *para,para'*-substituierten Azobenzols **8**; b) Isomerisierungsprozess des *ortho,ortho'*-substituierten Azobenzols **9**.

Würde es gelingen eine Isomerisierung zwischen einem *trans*-Konformer und einem der *cis*-Konformer zu begünstigen (verdeutlicht durch die umrahmten Isomere *trans,syn*-(*P*)-**9** und *cis,anti*-(*P,P*)-**9** in Schema 4.2b), in dem alle anderen Isomere

energetisch destabilisiert werden, hätte man ein neuartiges System, welches eine umgekehrte Abstandsänderung der Substituenten zu *para,para'*-substituierten Azobenzolen vollziehen würde. Beim *trans,syn-(P)-9* ist der Abstand der *ortho,ortho'*-ständigen Substituenten geringer, als beim *cis,anti-(P,P)-9*. Es handelt sich also hierbei um eine Schaltung senkrecht zum Schaltelement.

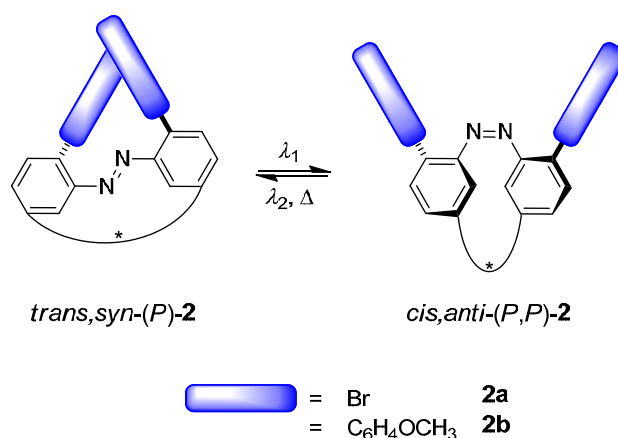
Um eine genauere Aussage bezüglich der Abstände zwischen den jeweiligen Substituenten treffen zu können, wurden DFT-Rechnungen mittels B3LYP/6-31G\* durchgeführt (siehe Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1:** Abstände [ $\text{\AA}$ ] und relative Energien [ $\text{kJmol}^{-1}$ ] der *para,para'*- und *ortho,ortho'*-substituierten Azobenzole **8a,b** und **9a,b** berechnet mittels B3LYP/6-31G\*. *R* ist der Abstand zwischen den jeweiligen Substituenten (für **8a** und **9a** zwischen den Bromatomen; für **8b** und **9b** zwischen den Sauerstoffatomen).

Verbindung	Isomer	$\Delta E$ [ $\text{kJmol}^{-1}$ ]	<i>R</i> [ $\text{\AA}$ ]
 <b>8a</b>	<i>trans</i> - <b>8a</b>	0	12.9
	<i>cis-(P)</i> - <b>8a</b>	66.4	9.1
 <b>8b</b>	<i>trans</i> - <b>8b</b>	0	20.5
	<i>cis-(P)</i> - <b>8b</b>	65.0	14.3
 <b>9a</b>	<i>trans,syn</i> - <b>9a</b>	0	3.8
	<i>trans,anti</i> - <b>9a</b>	18.5	6.4
	<i>cis,anti-(P,P)</i> - <b>9a</b>	36.0	6.8
	<i>cis,syn-(P,M)</i> - <b>9a</b>	45.6	3.7
 <b>9b</b>	<i>trans,syn-(P)</i> - <b>9b</b>	0	7.2
	<i>trans,anti</i> - <b>9b</b>	17.3	9.9
	<i>cis,anti-(P,P)</i> - <b>9b</b>	39.2	12.2
	<i>cis,syn-(P,M)</i> - <b>9b</b>	46.7	5.1

Bei dem *para,para'*-substituierten Azobenzol beträgt die Abstandsverringering (Isomerisierung von *trans*-**8a** zu *cis-(P)*-**8a**) zwischen den Bromatomen 3.8  $\text{\AA}$ , die Abstandsvergrößerung (Isomerisierung von *trans,syn*-**9a** zu *cis,anti-(P,P)*-**9a**) des *ortho,ortho'*-substituierten Derivats 3.0  $\text{\AA}$ . Für die Methoxyphenyl-Derivate haben die

Abstandsänderungen ähnliche Werte (für *trans*-**8b** zu *cis*-(*P*)-**8b** 6.2 Å und für *trans,syn*-(*P*)-**9b** zu *cis,anti*-(*P,P*)-**9b** 5.0 Å). Allerdings ist nicht nur die Änderung des Abstands, bedingt durch die Isomerisierung, von Bedeutung. Für einen Schaltprozess, bei dem die beiden Substituenten beispielsweise miteinander interagieren oder reagieren sollen, ist es weitaus wichtiger den geringstmöglichen Abstand vorzuweisen. Für *cis*-(*P*)-**8a** beträgt der minimale Abstand 9.1 Å, während er für das *ortho,ortho'*-substituierte System in *trans,syn*-**9a** nur 3.8 Å beträgt. Werden größere Methoxyphenyl-Substituenten verwendet, gilt das gleiche. Im *cis*-(*P*)-**8b** ist er mit 14.3 Å fast doppelt so groß wie bei *trans,syn*-(*P*)-**9b** mit einem Abstand von 7.2 Å. Damit haben *ortho,ortho'*-substituierte Azobenzolsysteme gegenüber *para*-substituierten einen klaren Vorteil, der bislang nicht in Betracht gezogen wurde. Durch Einführung eines Chiralitätselements wäre es möglich, eine senkrechte Schaltung der *ortho,ortho'*-Substituenten zum Schaltelement zu erreichen (Schema 4.3).

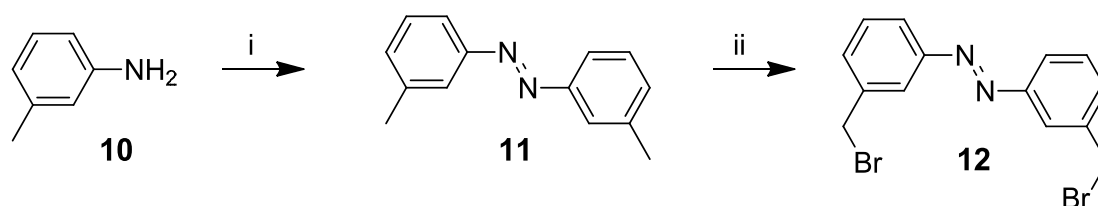


**Schema 4.3:** Unidirektionaler Schaltprozess der chiralen *ortho,ortho'*-substituierten Azobenzol-Derivate **2a** und **2b**.

### 4.1.2 Synthese der Azobenzolschaltssysteme 1, 2a und 2b

Im Arbeitskreis Haberhauer konnte bereits die chirale cyclopeptidische Klammer **9** für die erfolgreiche Durchführung eines unidirektionalen Schaltprozesses des Bipyridin-Scharniers<sup>[20]</sup> und zur Chiralitätsinduktion<sup>[29]</sup> genutzt werden. Somit fand sie auch im Rahmen dieser Arbeit bei der Synthese der Azobenzolschalter **1** und **2a** und **2b** Anwendung. Die chirale Klammer ist aus einer kommerziell erhältlichen Verbindung in nur einem Schritt herstellbar. Der Azobenzolschalter **1** wurde bereits einmalig im Arbeitskreis Haberhauer hergestellt. Allerdings wurde er nicht im Hinblick auf eine lichtinduzierte Schaltung untersucht.

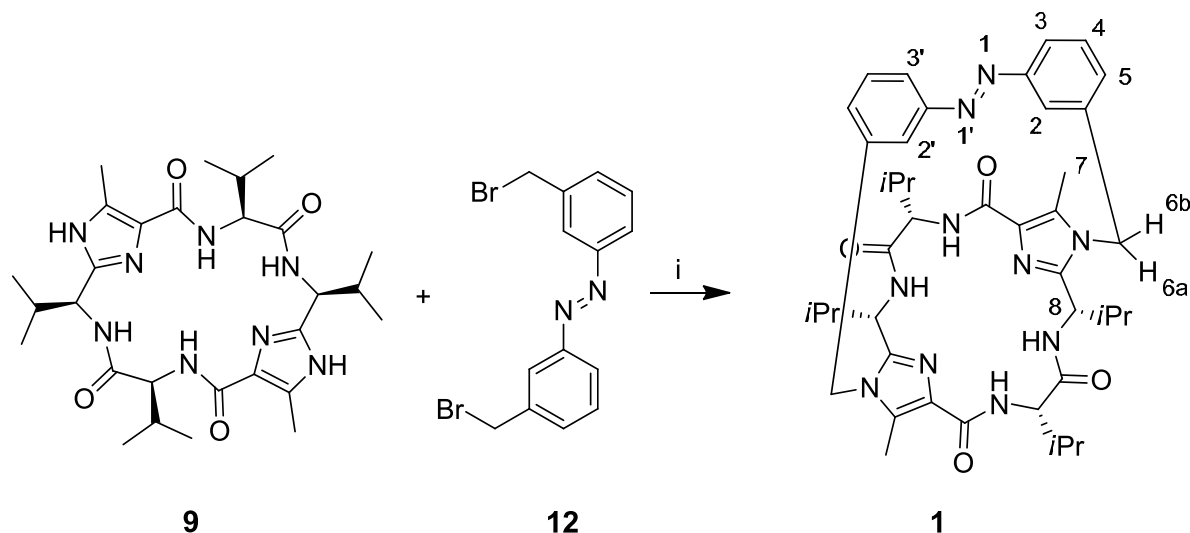
Für den einfachen Azoschalter **1** muss zunächst die Azobrücke **12** über zwei Stufen hergestellt werden. Im ersten Schritt wird *m*-Toluidin (**10**) zu der Azoverbindung **11** oxidiert. Danach erfolgt eine radikalische Bromierung zu Verbindung **12** (Schema 4.4). Im letzten Syntheseschritt für den Azoschalter **1** wird die Klammer **9** in einer basenkatalysierten nucleophilen Substitution mit der Azobrücke **12** umgesetzt (Schema 4.5).



**Schema 4.4:** Synthese der Azobrücke **12**. i) CuCl, Pyridin, RT, Luft; ii) NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, 90 °C, 7 h.

Für die Oxidation wurde die Anilinverbindung **10** zu einem Filtrat aus Kupfer(I)chlorid in Pyridin gegeben. Innerhalb einer Rührzeit von zwei Stunden wurde Luft in die Suspension eingeleitet. Anschließend wurden Wasser und Diethylether hinzugegeben. Die organische Phase wurde mit 1 M Salzsäure behandelt und getrocknet. Das braune Öl wurde im Hochvakuum bei 50 °C nachgetrocknet und es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 25% erhalten. Das Produkt **11** kann massenspektrometrisch mit einem Signal für  $[M + H]^+$  mit  $m/z = 211.1230$  identifiziert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum wird das gewünschte Produkt **11** an den charakteristischen aromatischen Signalen und an dem Signal bei  $\delta = 2.47$  ppm für die Methylgruppe nachgewiesen. Als nächstes erfolgte eine Wohl-Ziegler-Bromierung, um das Bromid **12** zu synthetisieren. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und das gewünschte Produkt wurde als gelber

Feststoff erhalten. Der Nachweis des Produktes wird auch hier im Massenspektrum für  $[M + H]^+$  mit  $m/z = 368.9419$  und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum anhand des Signals für die Methylengruppe mit  $\delta = 4.59$  ppm erbracht.

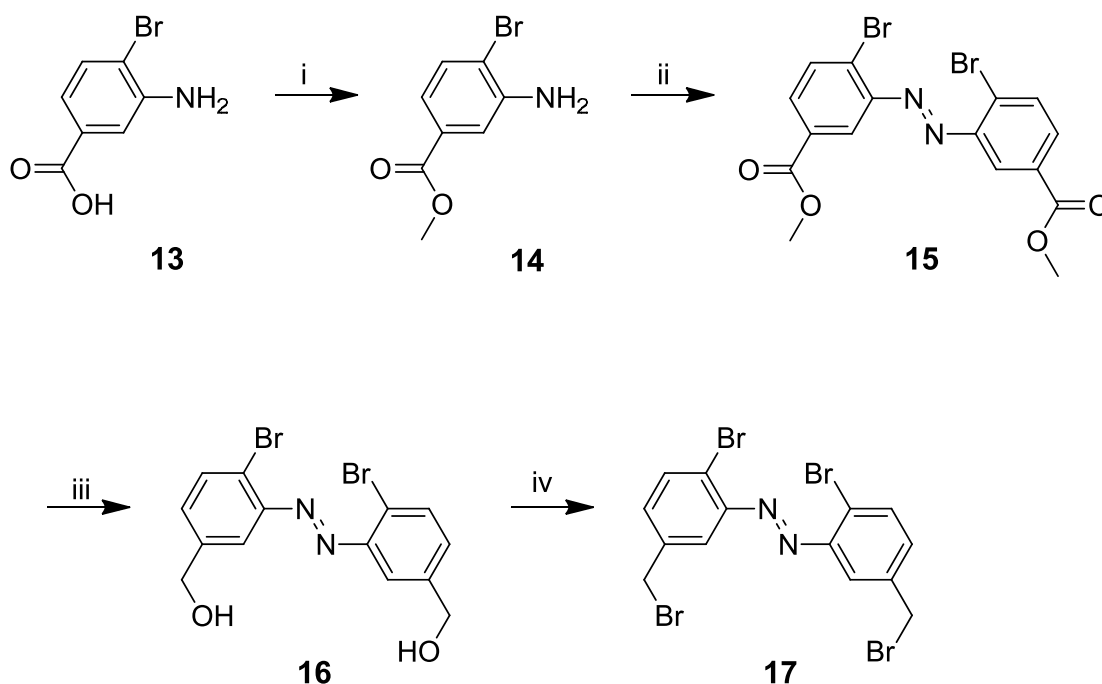


**Schema 4.5:** Synthese des Azoschalters **1**. i)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 3 h.

Im letzten Syntheseschritt erfolgte die Kupplung des Bromids **12** an die Klammer **9**. Unter Verwendung von Cäsiumcarbonat wird der Imidazolstickstoff deprotoniert und somit der nucleophile Angriff an die Brücke **12** ermöglicht. Der Umsatz konnte mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Der gewünschte Azobenzolschalter **1** konnte als orangener Feststoff mit einer Ausbeute von 20% isoliert werden. Auch hier wird das Produkt sowohl massenspektrometrisch (für  $[M + H]^+$   $m/z = 763.4431$  und für  $[M + \text{Na}]^+$   $m/z = 785.4279$ ) als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (diastereotope Methylenprotonen H6a und H6b bei  $\delta = 5.45$  und  $5.06$  ppm) nachgewiesen. Ein weiterer wichtiger Hinweis für die Entstehung des gewünschten Produkts ist das Signal bei  $\delta = 6.05$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dieses Signal lässt sich dem aromatischen Proton H2 zuordnen. Aufgrund der Überbrückung nähert sich dieses Proton der diamagnetischen Anisotropie des Imidazols an und bedingt dadurch erfährt sein Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung.

Für die Synthese der *ortho,ortho'*-substituierten Azoschalter **2a** und **2b** wurde zuerst der analoge Syntheseweg zum einfachen Azoschalter **1** durchgeführt. Allerdings erwies sich dieser nicht als zielführend und es wurde ein alternativer Syntheseweg erarbeitet. Im ersten Schritt wird 3-Amino-4-brombenzoesäure (**13**) zu Verbindung **14** verestert. Danach erfolgt die Oxidation zur Azoverbindung **15**. Die Estergruppe wird

reduziert und es entsteht das Azodiol **16**. Nach abschließendem OH/Br-Austausch erhält man die Dibromazobrücke **17**, welche dann in einer basenkatalysierten Kupplung mit der Klammer zum Azoschalter **2a** verbrückt wird (Schema 4.7). Um System **2b** zu synthetisieren wird der Azoschalter **2a** unter Suzukibedingungen mit 4-Methoxyphenylboronsäure (**18**) gekuppelt (Schema 4.8).



**Schema 4.6:** Synthese der Dibromazobrücke **17**. i)  $\text{SOCl}_2$ , MeOH,  $0^\circ\text{C}$ ; ii)  $\text{MnO}_2$ , Toluol,  $\Delta$ ; iii)  $\text{LiAlH}_4$ , DCM,  $0^\circ\text{C}$ ; iv)  $\text{PPh}_3$ , NBS, THF,  $0^\circ\text{C}$ .

Für die Synthese des Esters **14** wurde 3-Amino-4-brombenzoesäure (**13**) in Methanol gelöst, auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam Thionylchlorid hinzuge tropft. Die Suspension wurde weitere sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt konnte durch Neutralisierung und anschließender Extraktion mit einer Ausbeute von 91% isoliert werden. Der Nachweis wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum anhand des Singulett bei  $\delta = 3.88$  ppm erbracht. Weiterhin zeigt das Massenspektrum Signale für  $[\text{M} + \text{H}]^+$  mit  $m/z = 229.9811$  und für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  mit  $m/z = 251.9628$ .

Als nächstes wurde die Oxidation des Anilins **14** zur Azoverbindung **15** durchgeführt. Es wurden drei verschiedene Methoden angewandt: Die bereits oben erwähnte mit  $\text{CuCl}$  in Pyridin, eine nach Bellegarde und Noureldin<sup>[30]</sup> mit  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Dichlormethan und eine mit aktiviertem  $\text{MnO}_2$ .<sup>[31]</sup> Letztere führte zu den besten Ausbeuten. Bei dieser Methode wurde das Anilin **14** in Toluol gelöst und  $\text{MnO}_2$  unter Lichtausschluss hinzugefügt. Die Suspension wurde vier Tage, im Dunkeln und unter

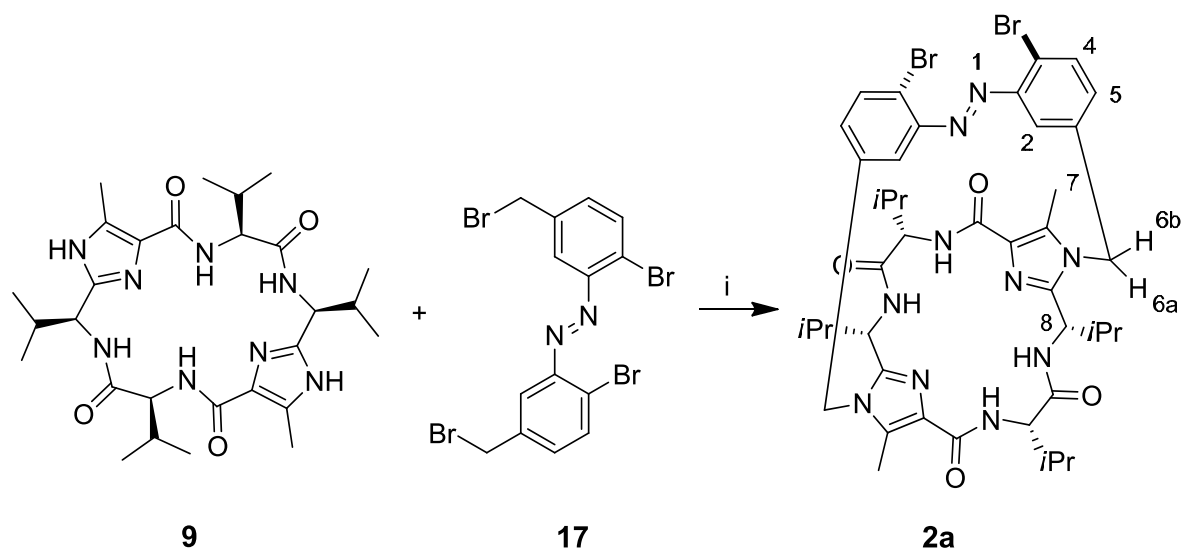


Rückfluss, gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt konnte mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Das gewünschte Produkt wurde mit einer Ausbeute von 22% als orangener Feststoff erhalten. Das Edukt konnte zurück isoliert werden und wurde wieder umgesetzt. Da das *trans*-Isomer das thermodynamisch stabilere Isomer ist und die Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt wird, kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Produkt dem reinen *trans*-Isomer zugeordnet werden. Es ist kein breites Singulett für die Anilineinheit des Edukts mehr zu finden. Weiterhin weisen die Signale der aromatischen Protonen eine Tieffeldverschiebung auf. Massenspektrometrisch können zwei Signale dem Produkt für  $[\text{M} + \text{H}]^+$  mit  $m/z = 456.9214$  und für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  mit  $m/z = 478.9031$  zugeordnet werden.

Im nächsten Schritt wird der Azomethylester **15** zum Diol **16** reduziert. Das Edukt **15** wurde dazu in DCM unter Argonatmosphäre gelöst,  $\text{LiAlH}_4$  in THF (2 M) bei 0 °C hinzugegeben und die Lösung weitere drei Stunden gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 65% isoliert. Das gewünschte Produkt kann anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nachgewiesen werden. Für die Methylen-Gruppe ist ein neues Signal bei  $\delta = 4.67$  ppm zu sehen, während das Signal für die Methylgruppe bei  $\delta = 3.88$  ppm nicht mehr vorhanden ist. Weiterhin liegt ein doppelter Signalsatz vor. Es kann ein *trans/cis*-Verhältnis von 66/34 bestimmt werden. Für  $[\text{M} + \text{H}]^+$  mit  $m/z = 400.9319$  und für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  mit  $m/z = 422.9136$  zeigen sich Signale im Massenspektrum für das gewünschte Produkt.

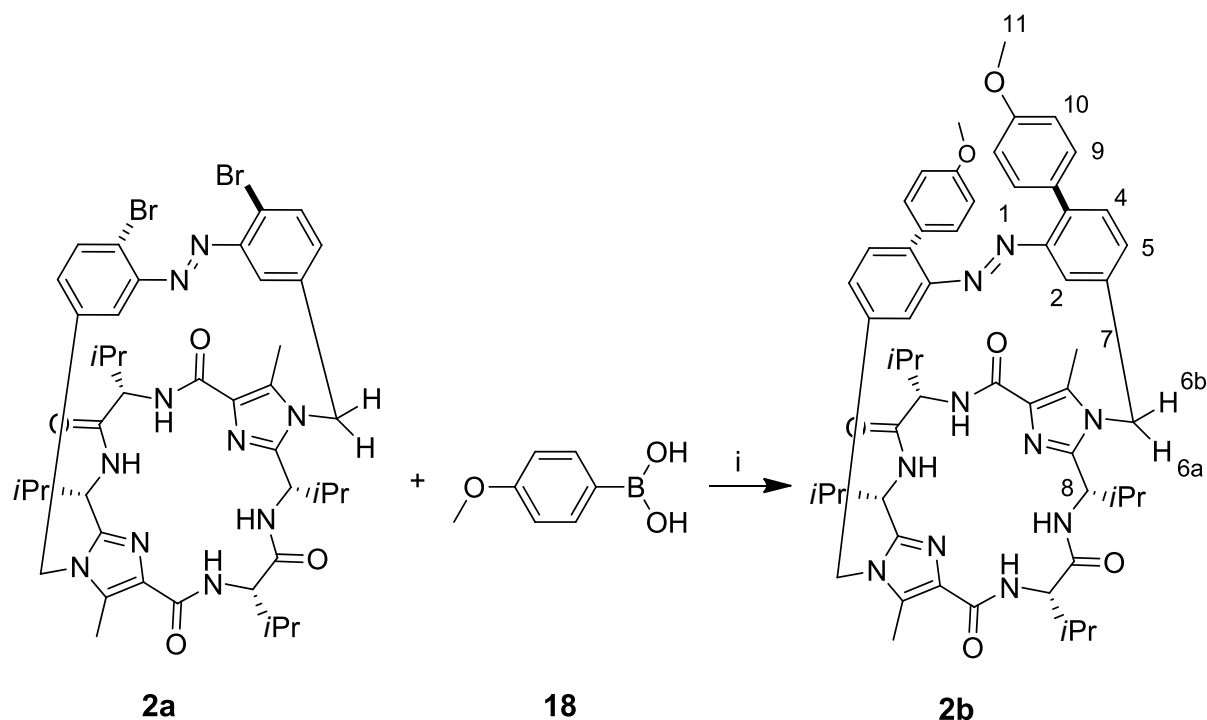
Im letzten Schritt für die Synthese der Brücke **17** wurde eine optimierte Bromierung vorgenommen.<sup>[32]</sup> Alle anderen Methoden, z.B. der Einsatz von Thionylbromid oder Phosphortribromid, schlugen fehl. Das Diol **16** wurde unter Argonatmosphäre in THF vorgelegt, die Lösung auf 0 °C gekühlt und es erfolgte die Zugabe von Triphenylphosphin und *N*-Bromsuccinimid. Nach vierstündigem Rühren wurde die Suspension über Kieselgel filtriert und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Produkt lag als orangener Feststoff mit einer Ausbeute von 52% vor. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen die charakteristischen Signale im aromatischen Bereich vor und ein Singulett bei  $\delta = 4.51$  ppm für die Methylengruppen. Es lässt sich ein *trans/cis*-Verhältnis von 79/21 bestimmen. Weiterhin kann das Produkt

massenspektrometrisch mit einem Signal für  $[M + H]^+$  mit  $m/z = 526.7582$  nachgewiesen werden.



**Schema 4.7:** Synthese des Azoschalters **2a**. i)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $75^\circ\text{C}$ .

Um den Azoschalter **2a** zu erhalten, wurde die Klammer **9** mit der Dibromazobrücke **17** analog zum System **1** in einer nucleophilen Substitution in Acetonitril unter Argon mit Cäsiumcarbonat umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt als orangener Feststoff mit einer Ausbeute von 25% isoliert werden. Als Nachweis für den Azoschalter **2a** dienen wieder die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ( $\text{H}_2$  bei  $\delta = 5.71$  ppm) sowie die Massenspektrometrie (für  $[M + H]^+$  mit  $m/z = 921.2599$  und für  $[M + \text{Na}]^+$  mit  $m/z = 943.2415$ ).



**Schema 4.8:** Synthese des Azoschalters **2b**. i) Pd(PPh<sub>3</sub>), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Dioxan/H<sub>2</sub>O, 80 °C.

Um den gewünschten Dimethoxyphenylazoschalter **2b** zu erhalten, wurden das Azosystem **2a** und 4-Methoxyphenylboronsäure (**18**) in Dioxan gelöst. Argon wurde einige Minuten in die Lösung eingeleitet und danach erfolgte die Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und gesättigter Kaliumcarbonatlösung. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Ein wichtiger Aspekt bei diesem Vorgang war, die Lösung während der Reaktion gleichzeitig mit UV-Licht (Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm) zu bestrahlen, um die Isomerisierung von *trans*-**2a** zu der *cis*-Form zu induzieren. Im *trans*-Isomer von System **2a** wäre der Abstand zwischen den Bromatomen zu klein (sterische Hinderung), um die Suzuki-Kupplung mit der Boronsäure **18** zu ermöglichen. Nach abgeschlossener Reaktion und wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt **2b** säulenchromatographisch und mittels HPLC mit einer Ausbeute von 23% als orangener Feststoff isoliert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind insgesamt drei neue Signale zu sehen. Zum einen zwei Dubletts für die aromatischen Protonen H9 und H10 (bei  $\delta = 6.89$  ppm und  $\delta = 6.71$  ppm) und zum anderen ein neues Singulett für die Methoxy-Protonen (bei  $\delta = 3.77$  ppm). Ebenfalls kann mittels Massenspektrometrie der Nachweis des gewünschten Produktes **2b** erbracht werden, für [M + H]<sup>+</sup> kann ein Signal mit  $m/z = 975.5187$  und für [M + Na]<sup>+</sup> ein Signal mit  $m/z = 997.5005$  zugeordnet werden.

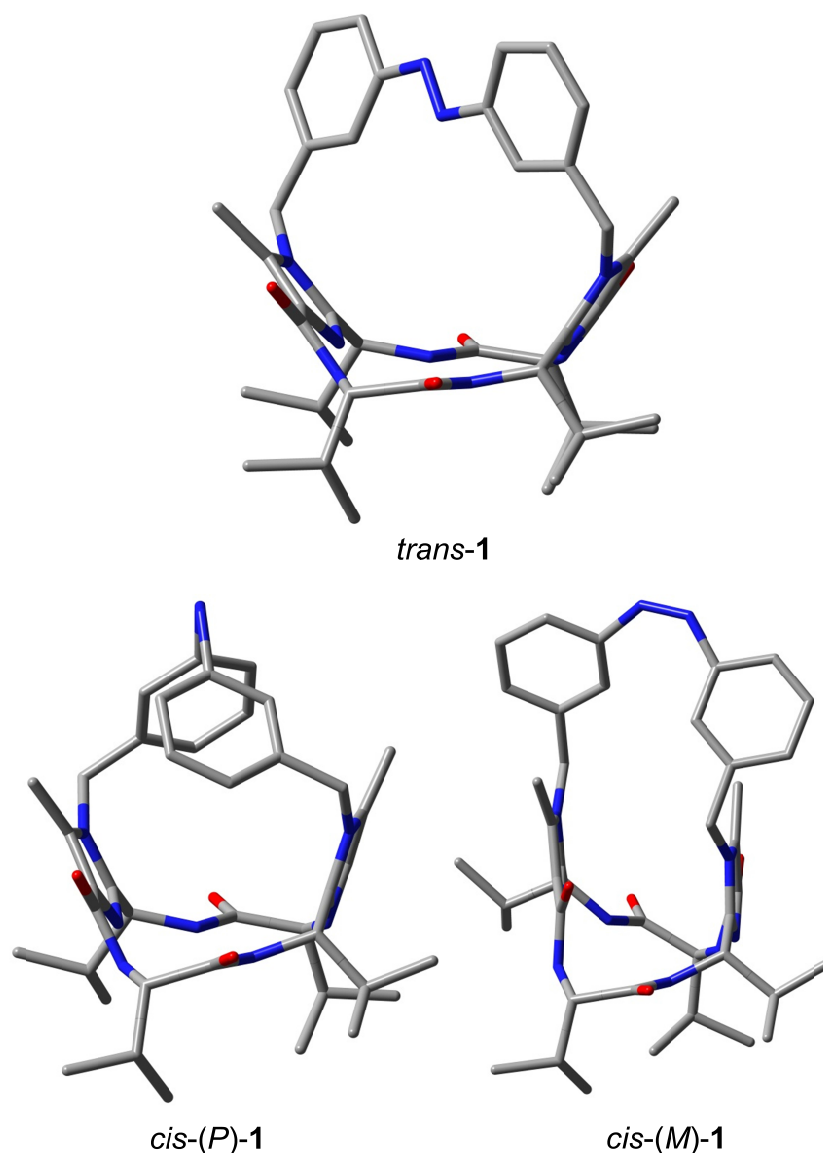
### 4.1.3 Strukturaufklärung der Isomere von 1, 2a und 2b

Zur Bestimmung der in Kapitel 4.1.1. beschriebenen Eigenschaften des Azosystems **1** - hohe Amplitudenänderung und gleichzeitige Diskriminierung eines der *cis*-Isomere - wurden die Strukturen von *trans-7*, *trans-1*, *cis-(P)-7*, *cis-(P)-1* und *cis-(M)-1* mittels B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* geometrieoptimiert. Die Tabelle 4.2 listet sowohl die Energiedifferenzen als auch die Diederwinkel und die Abstände C2-C2' bzw. C5-C5' der fünf Verbindungen auf (Nummerierung der Atome siehe Schema 4.5).

**Tabelle 4.2:** Mittels B3LYP/6-31G\* berechnete Energiedifferenzen, Diederwinkel ( $\theta_{\text{C2-N1-N1'-C2'}}$ ) und Abstände der Azoverbindungen *trans-7*, *trans-1*, *cis-(P)-7*, *cis-(P)-1* und *cis-(M)-1*; die bevorzugten Isomere sind blau markiert und das destabilisierte grau.

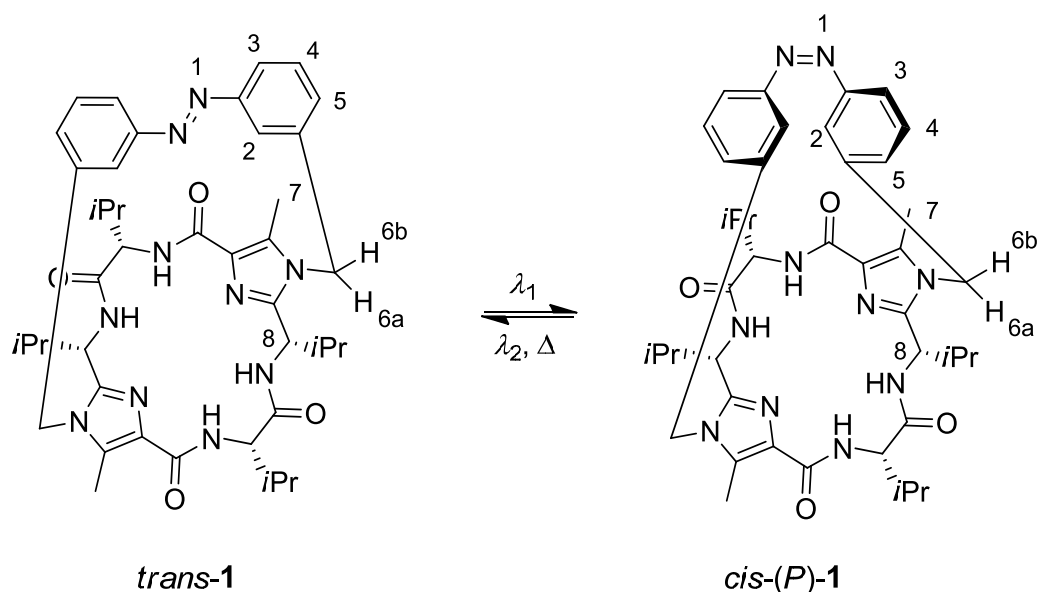
Isomer	$\Delta E$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\theta$ [°]	C2-C2' [Å]	C5-C5' [Å]
<i>trans-7</i>	0.0	180	4.93	9.08
<i>cis-(P)-7</i>	63.4	54	3.92	6.56
<i>trans-1</i>	0.0	164	4.81	9.04
<i>cis-(P)-1</i>	57.7	69	3.76	6.36
<i>cis-(M)-1</i>	148.2	-32	3.28	7.65

Die Berechnungen zeigen, dass der Energieunterschied von *trans-1* und *cis-(P)-1* mit 57.7 kJmol<sup>-1</sup> einen ähnlichen Betrag hat wie der Energieunterschied, der zwischen *trans-7* und *cis-(P)-7* besteht (63.4 kJmol<sup>-1</sup>). Gleiches gilt auch für die berechneten Diederwinkel. Somit steht fest, dass zwischen *trans-1* und *cis-(P)-1* ein Isomerisierungsprozess unter Standardbedingungen möglich ist. Die cyclopeptidische Klammer wird auch die hohe Amplitudenänderung zulassen, weil die berechneten Abstände von C2-C2' und C5-C5' für die Isomere der Azoverbindungen **7** und **1** ebenfalls ähnliche Beträge aufweisen. Die zweite wichtige Eigenschaft der Klammer - die energetische Diskriminierung der *cis*-Konformere - lässt sich anhand der gerechneten Energien ablesen. Das *cis-(P)-1* Isomer ist gegenüber *cis-(M)-1* um über 90 kJmol<sup>-1</sup> begünstigt. Das bedeutet, dass unter Standardbedingungen nur *cis-(P)-1* vorliegen sollte. Die Destabilisierung der *M*-Konformation von *cis-1* ist auf die starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen der Azoeinheit und der Methylgruppe des Imidazols zurückzuführen.



**Abbildung 4.1:** Molekülstrukturen von *trans-1*, *cis-(P)-1* und *cis-(M)-1*. Übersichtshalber sind die H-Atome nicht gezeigt.

Mithilfe von H-H-Abstandsbestimmungen aus 2D-NOESY-Spektren wurde ein Vergleich zu den berechneten Strukturen durchgeführt. Für die Untersuchungen sind die Abstände der aromatischen Protonen H2 und H5 der Azoeinheit mit den diastereotopen Methylenprotonen H6a und H6b, den Protonen der Methylgruppe des Imidazols H7 und der CH-Gruppe H8 wichtig. Sie stehen aufgrund des Schaltprozesses und der dadurch bedingten Strukturänderung besonders im Fokus.



**Schema 4.9:** Lichtinduzierte Isomerisierung des Azoschalters **1**; die wichtigsten Protonen für die Abstandbestimmung und für den Vergleich mit den berechneten Strukturen sind gekennzeichnet.

Anhand vorliegender Kreuzsignale zwischen zwei Protonensignalen ist es möglich, Abstände von bis zu 4.0 Å mit Hilfe der Formel (1) zu ermitteln.

$$r(a, b) = \frac{\sqrt[6]{I(x, y)}}{\sqrt[6]{I(a, b)}} \cdot r(x, y) \quad (1)$$

$r(a, b)$ : gesuchter Abstand zwischen den Protonen a und b

$r(x, y)$ : Referenzabstand zwischen den Protonen x und y (z.B. H6a und H6b)

$I(a, b)$ : Integralgröße des Kreuzsignals zwischen den Protonen a und b

$I(x, y)$ : Integralgröße des Kreuzsignals der Referenzprotonen x und y

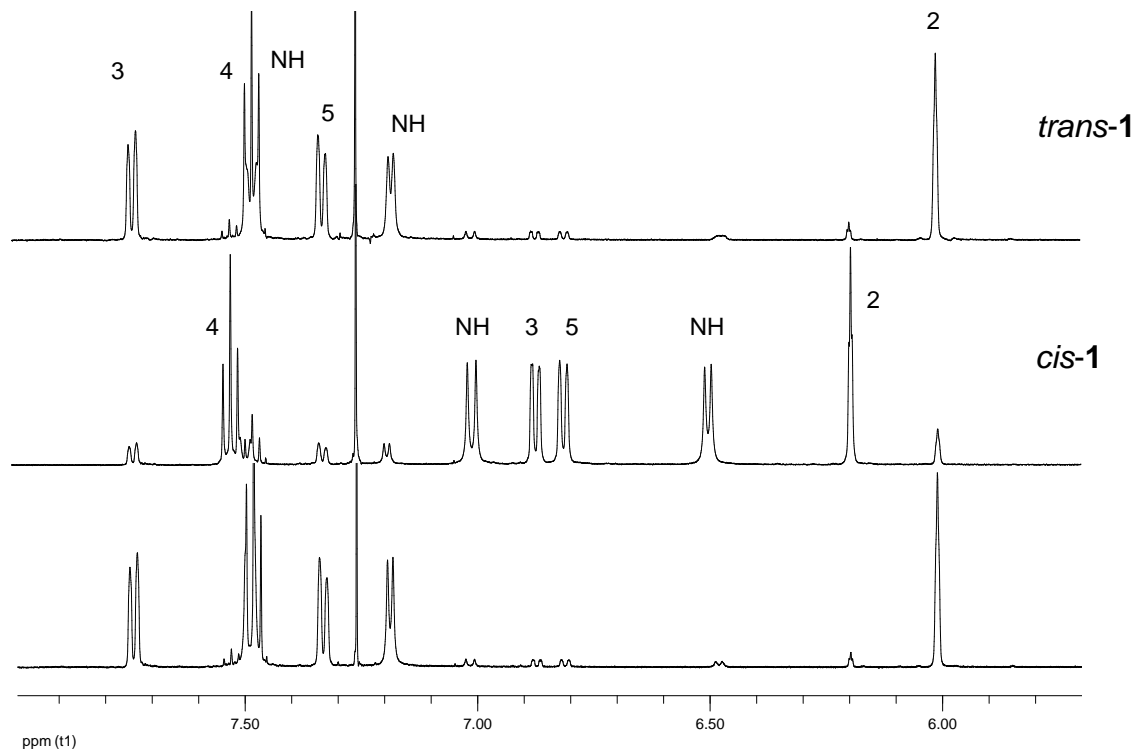
Nach der Synthese liegt die Azoverbindung **1** in einem *trans/cis*-Verhältnis von 95/5 vor. In Tabelle 4.3 sind die berechneten und die aus dem NOESY-Spektrum experimentell ermittelten Abstände von *trans*-**1** aufgelistet. Die Abstände zwischen den jeweiligen Protonen stimmen gut überein. Als Referenzabstand diente der Abstand der Protonen H3 und H4, welcher 2.45 Å beträgt. Für den Isomerisierungsprozess ist es wichtig die Abstände von H5 mit H6a (2.84 Å) und mit H6b (2.65 Å) im Fokus zu behalten, da hier bedingt durch den Schaltprozess die größten Veränderungen zu erwarten sind (Nummerierung siehe Schema 4.9).

**Tabelle 4.3:** Experimentell ermittelte (NOESY) und berechnete (DFT) Abstände von *trans*-1 in Å.

Protonen	<i>trans</i> -1	
	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]
H6a - H5	2.84	2.87
H6b - H5	2.65	2.61
H6b - H7	2.52	2.59
H2 - H7	2.75	2.84
H3 - H4	2.45 <sup>[a]</sup>	2.45

[a] Referenzabstand.

Um NMR-Spektren des *cis*-Isomers zu erhalten, wurde die NMR-Probe von *trans*-1 (in CDCl<sub>3</sub>; Quarzglas-NMR-Röhrchen) zwei Stunden mit einem Laser (Spectra Physics Quanta Ray; Wellenlänge  $\lambda = 355$  nm) bestrahlt und nochmals im NMR-Spektrometer vermessen. Im photostationären Zustand beträgt das *trans/cis*-Verhältnis 15/85. Die Rückisomerisierung führte mittels Bestrahlung mit sichtbarem Licht oder durch Erwärmen zum Ausgangsgemisch zurück, ohne Bildung von Nebenprodukten. Nach bis zu zehnmaliger Wiederholung der Schaltung konnten keine Anzeichen für einen photochemischen Abbau gefunden werden. Die nächste Abbildung zeigt die aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung 1.

**Abbildung 4.2:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Azoschalters 1 nach der Synthese (oben), nach Bestrahlung mit UV-Licht (Mitte) und nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht (unten).

Für die Auswertung des *cis*-Isomers wurde der Abstand der geminalen Protonen H6a und H6b als Referenzabstand genutzt. Die folgende Tabelle 4.4 zeigt die aus dem NOESY-Spektrum ermittelten Abstände im Vergleich zu den berechneten (Nummerierung siehe Schema 4.9).

**Tabelle 4.4:** Experimentell ermittelte (NOESY) Abstände des vorliegenden *cis*-1, sowie berechnete (DFT) Abstände von *cis*-(*P*)-1 und *cis*-(*M*)-1 in Å (übereinstimmende Abstände sind blau markiert, abweichende grau).

	<i>cis</i> -1	<i>cis</i> -( <i>P</i> )-1	<i>cis</i> -( <i>M</i> )-1
Protonen	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]	
H6a - H5	2.39	2.49	2.46
H6b - H5	-	5.47	2.47
H6b - H2	2.14	2.51	2.47
H6b - H7	2.20	2.28	3.88
H2 - H7	2.41	2.11	2.11
H5 - H8	2.38	2.53	4.82
H3 - H2*	2.89	3.16	4.45
H3 - H7*	2.83	2.53	4.06
H6a - H6b	1.75 <sup>[a]</sup>	1.75	1.75

[a] Referenzabstand.

Anhand der in der Tabelle markierten Abstände lässt sich folgende Aussage über die *cis*-Konformationen treffen: Bei dem vorliegenden *cis*-Isomer muss es sich um das *cis*-*P*-Konformer handeln. Aufgrund der strukturellen Änderung während der Isomerisierung lässt sich nur der Abstand von H5 - H6a bestimmen, während man für H5 mit H6b keine Kreuzkopplung mehr findet. Würde es sich um das *M*-Konformer handeln, müsste man einen Abstand ermitteln können. Ein weiterer Beweis dafür, dass *cis*-(*P*)-1 vorliegen muss, ist der Abstand zwischen H5 und H8 mit 2.38 Å. Für *cis*-(*M*)-1 wäre kein Abstand ermittelbar. Außerdem sind weitere Kreuzsignale im NOESY-Spektrum zu sehen, die ausschließlich darauf hinweisen, dass das *cis*-Isomer als *P*-Konformer vorliegt: Für das Proton H3 lassen sich Abstände mit den Protonen H2 und H7 des gegenüberliegenden aromatischen Rings bestimmen, sie sind mit „\*“ gekennzeichnet. Der Abstand zu H2\* beträgt 2.89 Å bzw. zu H7\* 2.83 Å. Würde *cis*-(*M*)-1 vorliegen wären keine Kreuzsignale im NOESY-Spektrum zu finden, denn diese Protonen wären zu weit voneinander entfernt.

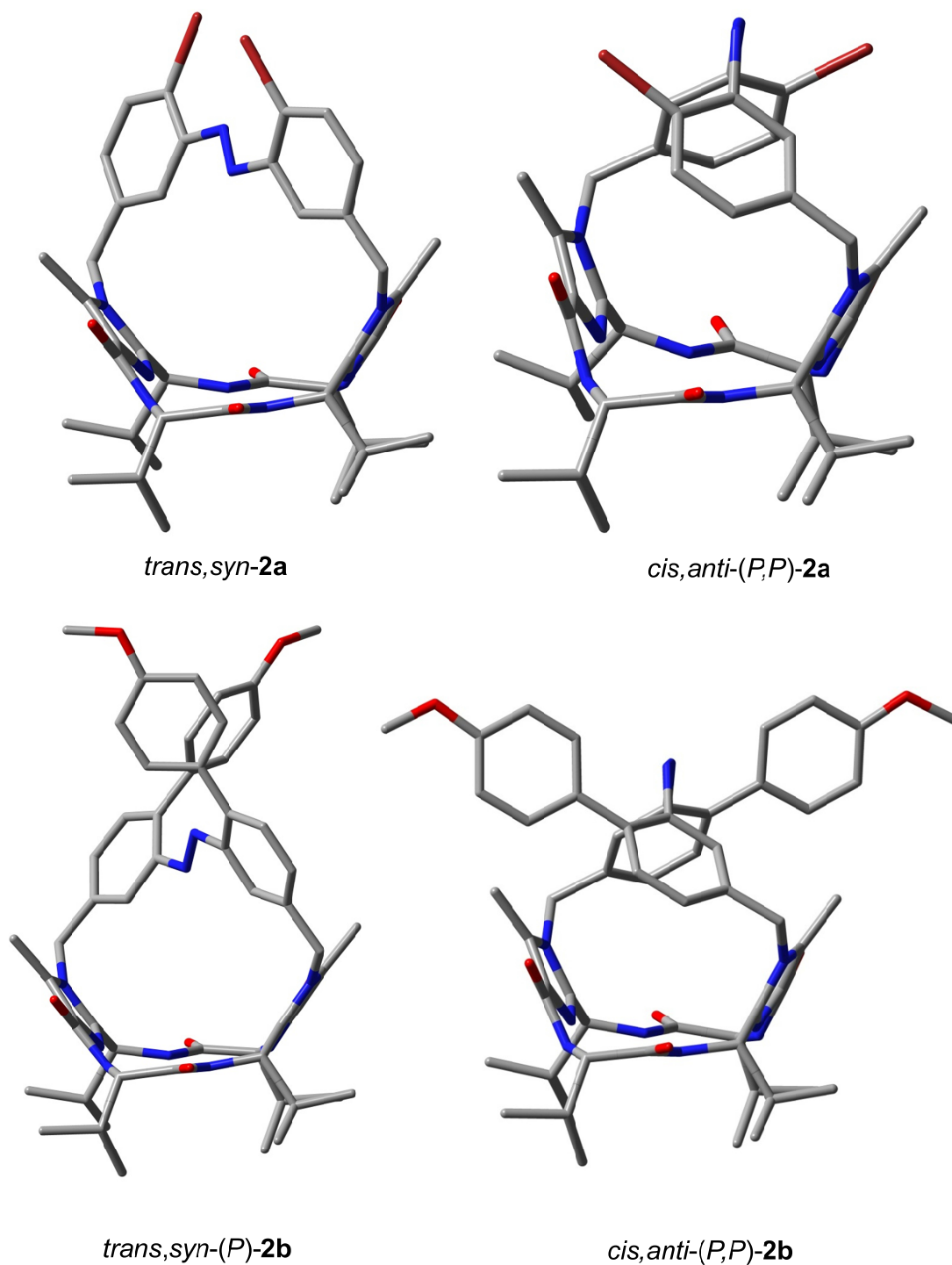


Die *ortho,ortho'*-substituierten Azosysteme **2a** und **2b** wurden der gleichen Überprüfung unterzogen. Wieder wurden mit Hilfe des Programms „Gaussian 03“ die möglichen Strukturen mittels B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* geometrieoptimiert. Es galt zu bestimmen, ob die cyclopeptidische Klammer auch hier die ungewünschten Isomere energetisch destabilisiert. Tabelle 4.5 zeigt die berechneten Energien der Isomere sowie die jeweiligen Abstände zwischen den Substituenten.

**Tabelle 4.5:** Mittels B3LYP/6-31G\* berechnete Energien und Abstände [Å]. *R* ist der Abstand zwischen den jeweiligen Substituenten (für **2a** zwischen den Bromatomen; für **2b** zwischen den Sauerstoffatomen); die bevorzugten Isomere sind blau markiert und die destabilisierten grau.

Isomer	$\Delta E$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	<i>R</i> [Å]
<i>trans,syn</i> - <b>2a</b>	0.0	4.0
<i>cis,anti</i> -( <i>P,P</i> )- <b>2a</b>	25.1	6.8
<i>cis,syn</i> -( <i>P,M</i> )- <b>2a</b>	114.0	3.6
<i>cis,syn</i> -( <i>M,P</i> )- <b>2a</b>	55.5	3.8
<i>trans,syn</i> -( <i>P</i> )- <b>2b</b>	0.0	6.7
<i>trans,syn</i> -( <i>M</i> )- <b>2b</b>	12.1	3.6
<i>cis,anti</i> -( <i>P,P</i> )- <b>2b</b>	38.7	13.1
<i>cis,anti</i> -( <i>M,M</i> )- <b>2b</b>	137.5	10.2
<i>cis,syn</i> -( <i>P,M</i> )- <b>2b</b>	126.8	4.2
<i>cis,syn</i> -( <i>M,P</i> )- <b>2b</b>	76.1	6.3

Anhand der berechneten Energien kann man darauf schließen, dass unter Standardbedingungen nur *trans,syn*-**2a** bzw. *trans,syn*-(*P*)-**2b** und *cis,anti*-(*P,P*)-**2a,b** für beide Systeme vorliegen sollten. Die anderen *cis*-Stereoisomere sind bis zu 98.8 kJmol<sup>-1</sup> destabilisiert. Weiterhin wird der gewünschte inverse Schaltprozess mit Hilfe der Abstandsänderungen zwischen den jeweiligen Substituenten in *ortho,ortho'*-Position bestätigt. Für beide Verbindungen ist der Abstand in der *trans*-Form (für **2a**: 4.0 Å; **2b**: 6.7 Å) geringer als im *cis*-Isomer (für **2a**: 6.8 Å; **2b**: 13.1 Å). Somit sind beispielsweise die Bromatome im *trans,syn*-**2a** aufeinander zugerichtet, während sie im *cis,anti*-(*P,P*)-**2a** voneinander wegweisen (Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.3:** Molekülstrukturen von *trans,syn*-**2a**, *cis,anti-(P,P)*-**2a**, *trans,syn-(P)*-**2b**, *cis,anti-(P,P)*-**2b**. Übersichtshalber sind die H-Atome nicht dargestellt.

Der Schaltprozess für die *ortho,ortho'*-substituierten Systeme mittels H-H-Abstandsbestimmungen (NOESY-Spektroskopie) wird hier anhand des Azosystems **2a** diskutiert; für Verbindung **2b** werden nur die Abstände im *trans*-Isomer erläutert. Zum Isomerisierungsprozess folgt in Kapitel 4.1.4 eine zusätzliche Interpretation. Um die berechneten Abstände mit experimentell ermittelbaren vergleichen zu können,

wurden ebenfalls 2D-NMR-Messungen von System **2a** durchgeführt. Im Falle des *trans*-Isomers stimmen die experimentell ermittelten Abstände mit den berechneten überein (Tabelle 4.6). Als Referenzabstand wurde der Abstand zwischen H6a und H6b mit 1.75 Å gewählt (Nummerierung siehe Schema 4.7).

**Tabelle 4.6:** Experimentell ermittelte (NOESY) und berechnete (DFT) Abstände von *trans*-**2a** in Å.

Protonen	<i>trans</i> - <b>2</b>	
	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]
H6a - H5	2.50	2.85
H6b - H5	2.20	2.54
H6b - H2	3.56	3.63
H6b - H7	2.55	2.60
H2 - H7	2.90	2.80
H6a - H6b	1.75 <sup>[a]</sup>	1.75

[a] Referenzabstand.

Für das *cis*-Isomer **2a** ist der Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten Abstände Tabelle 4.7 zu entnehmen. Als Referenzabstand diente wieder 1.75 Å der geminalen Protonen H6a und H6b. Zu bemerken ist, dass bei den *syn*-Isomeren zwei Abstände berechnet wurden, da hier keine C<sub>2</sub>-Symmetrie, sondern nur eine C<sub>1</sub>-Symmetrie vorliegt.

**Tabelle 4.7:** Experimentell ermittelte (NOESY) und berechnete (DFT) Abstände von *cis*-**2a** und der *cis*-Verbindungen in Å.

	<i>cis</i> - <b>2a</b>	<i>cis,anti</i> -( <i>P,P</i> )- <b>2a</b>	<i>cis,syn</i> -( <i>P,M</i> )- <b>2a</b> <sup>[b]</sup>		<i>cis,syn</i> -( <i>M,P</i> )- <b>2a</b> <sup>[b]</sup>	
Protonen	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]				
H6a - H5	2.73	2.44	3.50	3.09	3.37	2.51
H6b - H5	-	3.68	2.36	2.33	2.52	3.84
H6b - H2	2.39	2.59	3.79	3.79	3.84	2.52
H6b - H7	2.29	2.15	2.59	2.88	2.91	2.23
H2 - H7	2.50	2.31	4.44	2.59	3.26	2.20
H5 - H8	2.86	2.56	5.57	4.96	5.21	2.77
H6a - H6b	1.75 <sup>[a]</sup>	1.75	1.75		1.75	

[a] Referenzabstand.

[b] C<sub>1</sub>-Symmetrie: zwei Abstände gefunden.

Somit könnten beide *syn*-Isomere von vornherein ausgeschlossen werden, da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein C<sub>2</sub>-symmetrischer Signalsatz vorliegt. Allerdings wäre theoretisch möglich, dass eine schnelle Umwandlung des jeweiligen *syn*-Isomers vorliegt und man dadurch einen C<sub>2</sub>-symmetrischen Signalsatz beobachtet. Das *cis,syn*-(*P,M*)-**2a** kann jedoch als denkbare Isomer sofort ausgeschlossen werden. Für mehrere

Abstände ist der Größenunterschied zu hoch, beispielsweise ist der ermittelte Abstand zwischen H5 und H8 mit 2.86 Å im NOESY viel kleiner als der Abstand im *cis,syn-(P,M)*-**2a** mit 5.57 bzw. 4.96 Å. Im Falle des *cis,syn-(M,P)*-**2a** ist bei einer gemittelten  $C_2$ -symmetrischen Struktur ein hundertprozentiger Ausschluss nicht möglich. Jedoch sprechen vor allem die Abstände der Protonen H6a und H6b mit dem Proton H5 gegen *cis,syn-(M,P)*-**2a**. In einem dynamischen Fall sollte man bei beiden Abständen ähnliche Werte finden. Im experimentell ermittelten *cis*-**2a** liegt allerdings ein niedrigerer Abstand zwischen H6a und H5 vor als bei H6b und H5.

Weiterhin ist zu sagen, dass der Schaltprozess mit dem des Azosystems **1** identisch ist. Im *trans*-**2a** hat das Proton H5 einen etwas größeren Abstand zu dem Proton H6a mit 2.50 Å, als zu dem Proton H6b mit 2.17 Å. Nach der Isomerisierung ist nur ein Abstand zwischen H5 und H6a zu bestimmen (2.73 Å). Hinzu kommt noch ein neues Kreuzsignal für H5 mit H8 mit einem ermittelten Abstand von 2.86 Å. Betrachtet man die Abstandsänderung von H2 mit H6b, so ist dieser Abstand im *trans*-Isomer mit ermittelten 3.56 Å viel größer als im *cis*-Isomer mit 2.39 Å. Weiterhin wird auch der Abstand zwischen H2 und H7 durch den Isomerisierungsprozess kleiner. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse lässt sich *cis*-**2a** nur mit dem *cis,anti-P,P*-Isomer in Einklang bringen.

Im Falle des Azosystems **2b** wurden die Abstände im *trans*-Isomer ermittelt und mit den berechneten von *trans,syn-(P)*-**2b** bzw. *trans,syn-(M)*-**2b** verglichen, um zu bestimmen, welches der beiden denkbaren Isomere in Lösung vorliegt. Die Auswertung gestaltete sich jedoch schwieriger als bei den anderen beiden Systemen (**1** und **2a**). Bei den aufgenommenen NMR-Spektren für Verbindung **2b** in  $CDCl_3$  wird das Signal des Protons H5 (Nummerierung siehe Schema 4.8) vom Lösungsmittel-Peak überlagert. Daraufhin wurden NMR-Spektren in deuteriertem Acetonitril gemessen. Hier fallen leider die Signale der Protonen H4 / H5 und H2 / H6a zusammen. Aufgrund dessen war die Abstandsbestimmung nicht trivial, wird aber dennoch in Tabelle 4.8 aufgelistet.

**Tabelle 4.8:** Experimentell ermittelte (NOESY; CD<sub>3</sub>CN) und berechnete (DFT) Abstände von *trans*-**2b** und der beiden denkbaren *trans*-Isomere in Å.

	<i>trans</i> - <b>2b</b>	<i>trans,syn</i> -( <i>P</i> )- <b>2b</b>	<i>trans,syn</i> -( <i>M</i> )- <b>2b</b>
Protonen	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]	
H6a - H5	2.67	2.73	3.14
H6b - H5	2.39	2.77	2.38
H6b - H2	-	3.53	3.77
H6b - H7	2.16	2.58	2.68
H2 - H7	2.97	2.86	2.88
H6a - H6b	1.75 <sup>[a]</sup>	1.75	1.75

[a] Referenzabstand.

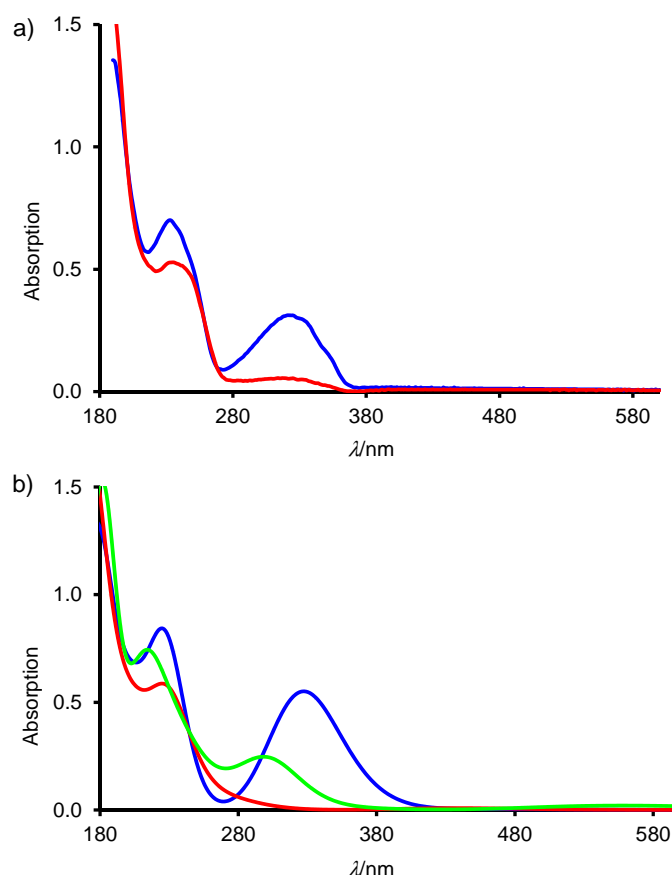
Anhand der aus dem NOESY-Spektrum ermittelten Abstände kann keine eindeutige Aussage bezüglich des vorliegenden *trans*-Isomers getroffen werden. Der ermittelte Abstand der Protonen H6a - H5 stimmt mit dem berechneten Abstand von *trans,syn*-(*P*)-**2b** überein, der Abstand im *trans,syn*-(*M*)-**2b** ist mit 3.14 Å zu groß. Allerdings ist der ermittelte Abstand zwischen den Protonen H6b und H5 mit 2.39 Å für das *P*-Konformer zu klein, entspricht dafür aber dem gerechneten Abstand von *trans,syn*-(*M*)-**2b**. Damit ist für das Dimethoxyazosystem **2b** die Auswertung mittels NOESY-Spektroskopie nicht aussagekräftig genug. Aufgrund dessen wurde für das *cis*-Isomer auf die Abstandsbestimmung verzichtet und der Schaltprozess mittels anderer Untersuchungen diskutiert (siehe Kapitel 4.1.4).

#### 4.1.4 Nachweis der lichtinduzierten unidirektionalen Schaltung

Für den Nachweis einer unidirektionalen Schaltung der Verbindungen **1**, **2a** und **2b** reicht die Abstandsbestimmung mittels NOESY-Spektroskopie allein nicht aus. Daher wurden Photoisomerisierungsexperimente unter dem Aspekt der UV/CD-Spektroskopie durchgeführt. Diese Untersuchungen sollten aussagekräftiger sein bzw. die bereits vorhandenen Ergebnisse bestätigen können. Die UV/CD-Experimente erfolgten in verdünnten Lösungen in Acetonitril. Die *trans*→*cis*-Isomerisierung konnte aufgrund der Verdünnung durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm) induziert werden. Die Rückisomerisierung erfolgte indem die Lösung entweder mit sichtbarem Licht (Verbindung **1**), mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 254$  nm (Verbindung **2a**) bestrahlt oder auf 60-70 °C (Verbindung **2b**) erwärmt wurde.

Für den lichtinduzierten Schaltprozess von Azoverbindung **1** wurde eine Konzentration von  $2.0 \cdot 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> und eine Küvette mit einer Schichtdicke von 2 mm gewählt. Um die gemessenen Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurden mittels TD-DFT-PBE1PBE unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* die UV- und CD-Spektren von *trans*-**1**, *cis*-(*P*)-**1** und *cis*-(*M*)-**1** berechnet. Zu erwähnen ist, dass die Intensitäten der gerechneten Kurven stets höher sind. Aus diesem Grund wurden sie auf die experimentell ermittelten Intensitäten normiert.

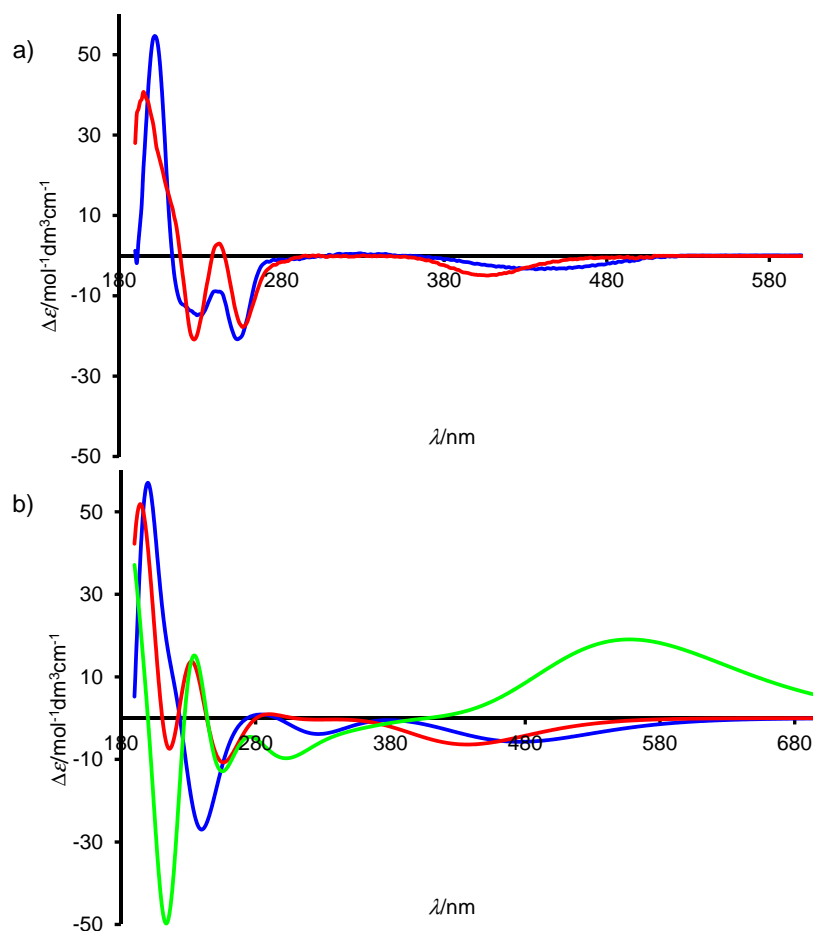
Das UV-Spektrum des *trans*-Isomers korrespondiert sehr gut mit dem Spektrum des berechneten *trans*-**1** (Abbildung 4.4). Durch Bestrahlung mit 366 nm findet im UV-Spektrum eine Abnahme der Absorptionsbande bei 322 nm statt. Es handelt sich hierbei um die typische Änderung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande der *trans*-Form. Vergleicht man das erhaltene UV-Spektrum des *cis*-Isomers mit den gerechneten von *cis*-(*P*)-**1** und *cis*-(*M*)-**1**, so stimmt es eher mit *cis*-(*P*)-**1** überein. Für *cis*-(*M*)-**1** wäre eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande zu erwarten.



**Abbildung 4.4:** a) Gemessene UV-Spektren des Azoschalters **1** ( $c = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril) vor (blau) und nach (rot) der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 160 min); b) mit TD-DFT-PBE1PBE/6-31G\* berechnete UV-Spektren von  $trans$ -**1** (blau),  $cis$ -(P)-**1** (rot) und  $cis$ -(M)-**1** (grün).

Vergleicht man die Kurvenverläufe der experimentell ermittelten und der gerechneten CD-Spektren für das  $trans$ -Isomer von **1**, ist eine gute Übereinstimmung festzustellen (Abbildung 4.5). Beide weisen einen starken Cotton-Effekt bei ungefähr 200 nm auf. Weiterhin liegt ein negativer Cotton-Effekt bei 250 nm vor. Die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ist als negativer Cotton-Effekt bei über 400 nm zu finden. Nach lichtinduzierter Isomerisierung ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) kann mittels des aufgenommenen CD-Spektrums die zum UV-Spektrum getroffene Aussage bekräftigt werden: Das experimentell erhaltene Spektrum des  $cis$ -Isomers entspricht dem des gerechneten  $cis$ -(P)-**1**. Die Bande bei 200 nm ist in beiden Fällen im CD-Spektrum stark positiv. Es folgt ein negativer Kurvenverlauf bei 220 nm. Dieser wird bei ca. 240 nm positiv und wieder negativ bei einer Wellenlänge von 260 nm. Weiterhin ist der negative Cotton-Effekt der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande in beiden Fällen gegenüber dem des  $trans$ -Isomers hypsochrom verschoben. Im berechneten CD-Spektrum für  $cis$ -(M)-**1** zeigt sich ein entgegengesetzter Kurvenverlauf. Der Cotton-Effekt bei 214 nm ist stark negativ,

während der Cotton-Effekt der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande positiv und gegenüber dem *trans*-Isomer bathochrom verschoben ist.



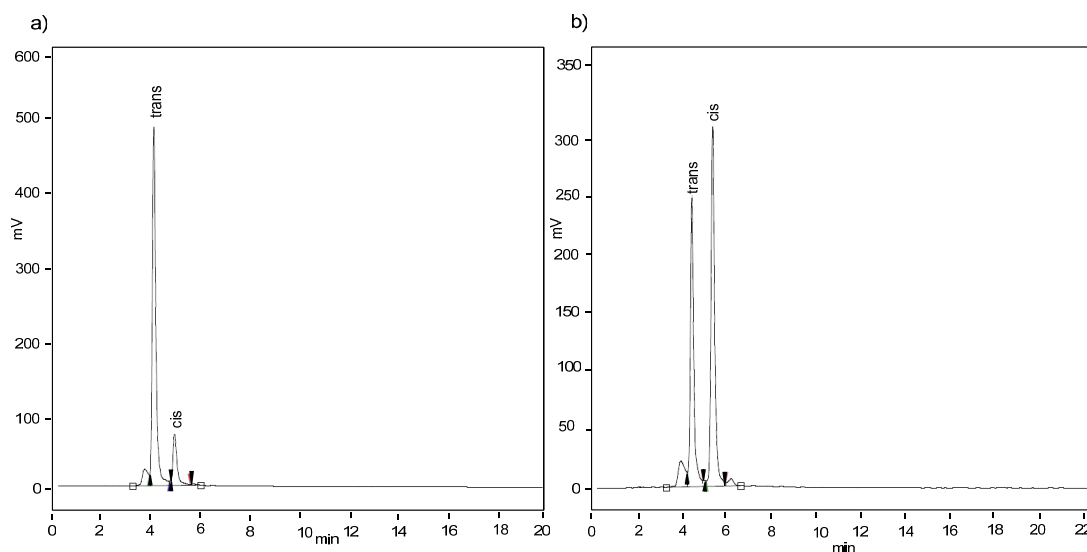
**Abbildung 4.5:** a) Ermittelte CD-Spektren des Azoschalters **1** ( $c = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  in Acetonitril) vor (blau) und nach (rot) der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 160 min); b) mit TD-DFT-PBE1PBE/6-31G\* berechnete CD-Spektren von *trans*-**1** (blau), *cis*-(*P*)-**1** (rot) und *cis*-(*M*)-**1** (grün).

Anhand dieser Ergebnisse ist eindeutig nachgewiesen, dass sich die Azoverbindung *trans*-**1** unidirektional in das *cis*-*P*-Isomer und zurück schalten lässt. Somit konnte die Anwendungsbreite von Azobenzol-Derivaten um den Effekt der zielgerichteten Nutzbarkeit des schaltbaren Chiralitätselements erweitert werden.

Für das Azosystem **2a** wurden analog zur Azoverbindung **1** UV/CD-Untersuchungen und Berechnungen für die denkbaren Isomere durchgeführt. Darüber hinaus konnte die lichtinduzierte Isomerisierung anhand von HPLC-Experimenten in verdünnter Methanol-Lösung verfolgt werden. Nach der Synthese liegt das Azobenzolsystem **2a** in einem *trans*/*cis*-Verhältnis von 85/15 in Lösung vor. Durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 60 min) ändert sich das *trans*/*cis*-Verhältnis zu

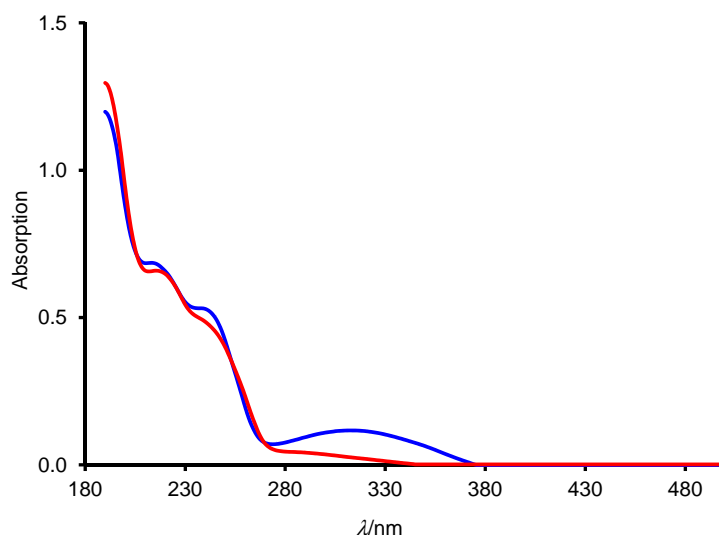


42/58. Die Rückisomerisierung (durch Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe für 10 min) führte zu einem Verhältnis von 63/37.



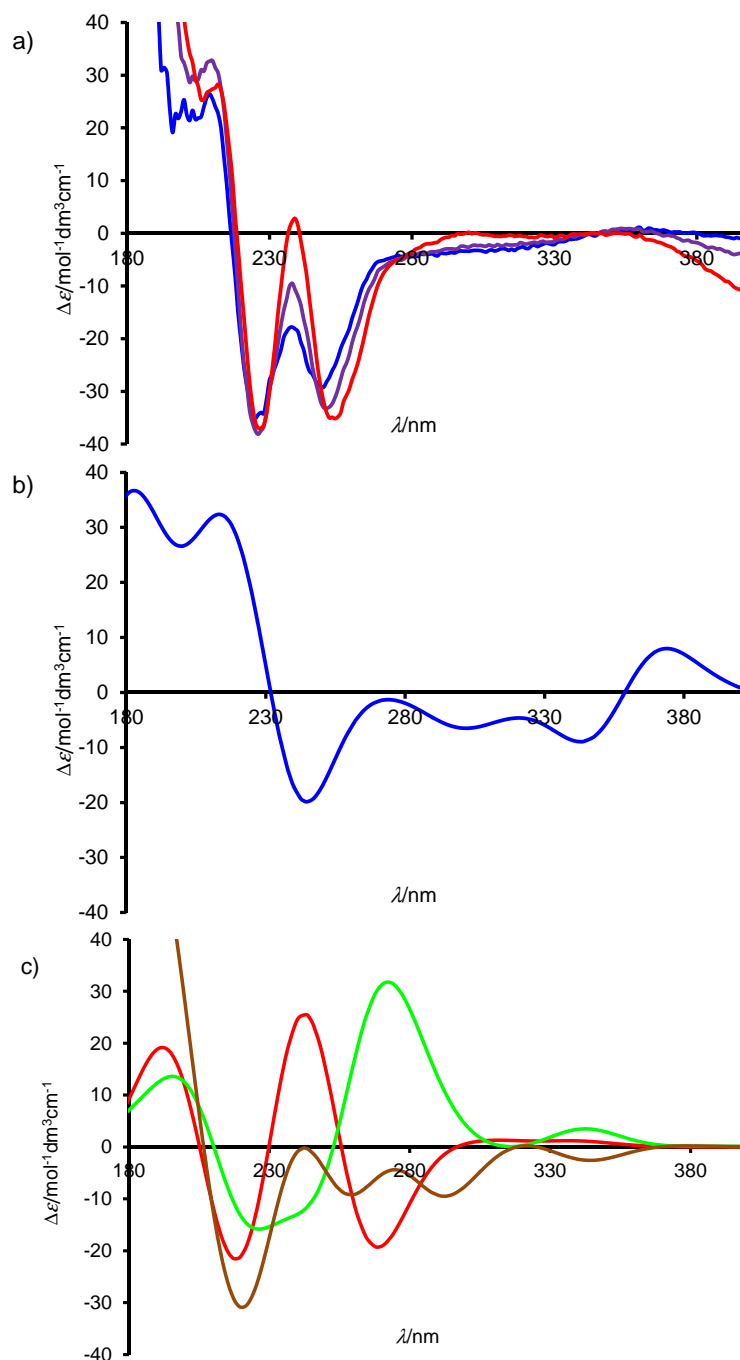
**Abbildung 4.6:** HPLC-Spektren (Nucleosil 100, C18, 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 8 mm; *trans*-Peak bei 4.2 min; *cis*-Peak bei 5.1 min; MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10) des Azoschalters **2a**: a) vor (*trans/cis*-Verhältnis 85/15) und b) nach (*trans/cis*-Verhältnis 42/58) der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 60 min).

Im UV-Spektrum des *ortho,ortho'*-substituierten Systems **2a** findet dieselbe Änderung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande statt (Abbildung 4.7), welche zuvor im UV-Spektrum des Azoschalters **1** beobachtet wurde. Das Absorptionsmaximum des *trans*-Isomers bei 309 nm erfährt durch den Isomerisierungsprozess eine Verringerung.



**Abbildung 4.7:** UV-Spektrum des Azosystems **2a** ( $c = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  in Acetonitril) für die *ortho,ortho'*-substituierten Systeme vor (blau) und nach (rot) der UV-Bestrahlung (Wellenlänge von  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 20 min).

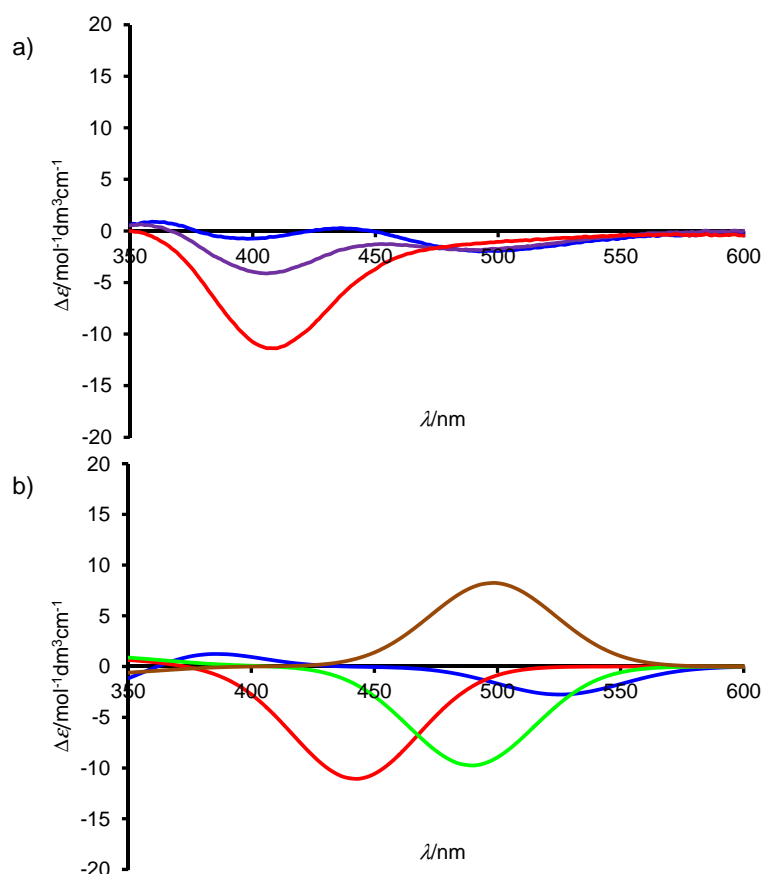
Für eine Interpretation der CD-Untersuchungen von dem System **2a** wurden die CD-Spektren von *trans,syn-2a*, *cis,anti-(P,P)-2a*, *cis,syn-(P,M)-2a* und *cis,syn-(M,P)-2a* mittels TD-DFT-B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* berechnet. In dem Wellenlängenbereich von 180-400 nm sind die Kurvenverläufe in den CD-Spektren des *ortho,ortho'*-substituierten Systems **2a** identisch zu denen des einfachen Azosystems **1** (Abbildung 4.8). Die Konzentration der Lösung betrug  $2 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  (Küvettschichtdicke: 1 cm).



**Abbildung 4.8:** a) Ermittelte CD-Spektren des Azoschalters **2a** ( $c = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  in Acetonitril) vor (violett), nach (blau) der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; 10 min) und nach (rot) UV-Bestrahlung (Wellenlänge von  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 20 min); b) berechnetes CD-Spektrum von *trans,syn-2a* (blau); c) berechnete CD-Spektren von *cis,anti-(P,P)-2a* (rot), *cis,syn-(P,M)-2a* (grün) und *cis,syn-(M,P)-2a* (braun).

Ein Vergleich der experimentell ermittelten CD-Spektren mit den berechneten zeigt, dass die Spektren der *trans*-Isomere gut übereinstimmen. Das Spektrum des *cis*-Isomers lässt sich nur mit dem gerechneten Spektrum von *cis,anti-(P,P)-2a* in Einklang bringen. Die anderen beiden denkbaren Isomere *cis,syn-(P,M)-2a* und

*cis,syn-(M,P)*-**2a** lassen sich aufgrund ihres Kurvenverlaufs nicht mit dem experimentell erhaltenen Spektrum vereinbaren. In Abbildung 4.9 wird die Änderung im Bereich der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande (Wellenlängenbereich von 350 nm bis 600 nm) gezeigt. Es handelt sich hier um den Übergang, der einzig von der Konformation der Azoeinheit bestimmt wird. Um diesen Übergang hervorzuheben, wurde für die Messung eine  $2.6 \cdot 10^{-4}$  molare Lösung in einer 1 mm-Küvette verwendet.

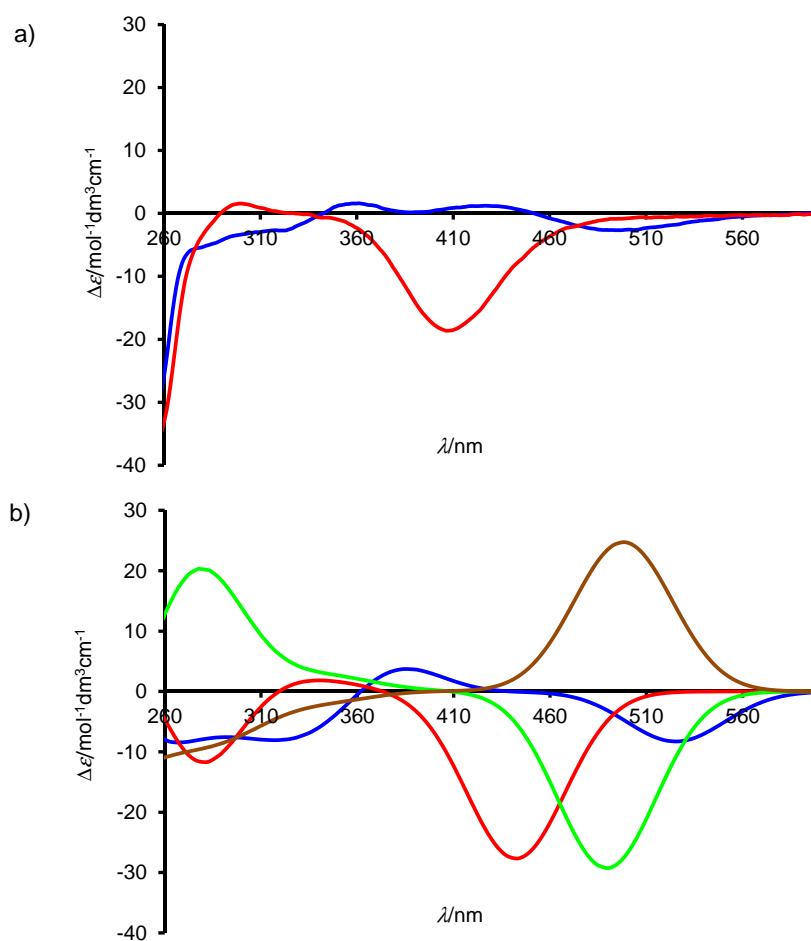


**Abbildung 4.9:** a) Ermittelte CD-Spektren des Azoschalters **2a** ( $c = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril) vor (violett), nach (blau) der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; 15 min) und nach (rot) UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 50 min); b) berechnete CD-Spektren von *trans,syn*-**2a** (blau), *cis,anti*-(*P,P*)-**2a** (rot), *cis,syn*-(*P,M*)-**2a** (grün) und *cis,syn*-(*M,P*)-**2a** (braun).

Im Falle des gemessenen Spektrums für *trans,syn*-**2a** findet man bei 500 nm einen negativen Cotton-Effekt. Dieser ist ebenfalls im berechneten Spektrum zu finden, nur um ca. 25 nm bathochrom verschoben (siehe Kapitel 5.2.10).<sup>[33]</sup> Die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des *cis*-Isomers, die durch lichtinduzierte Isomerisierung entsteht, ist gegenüber dem *trans*-Isomer um ca. 90 nm hypsochrom verschoben. Gleichzeitig wird der negative Cotton-Effekt verstärkt. Vergleicht man nun die gemessene Kurve des *cis*-Isomers mit den Kurven der drei denkbaren Verbindungen *cis,anti*-(*P,P*)-**2a**, *cis,syn*-(*P,M*)-**2a**

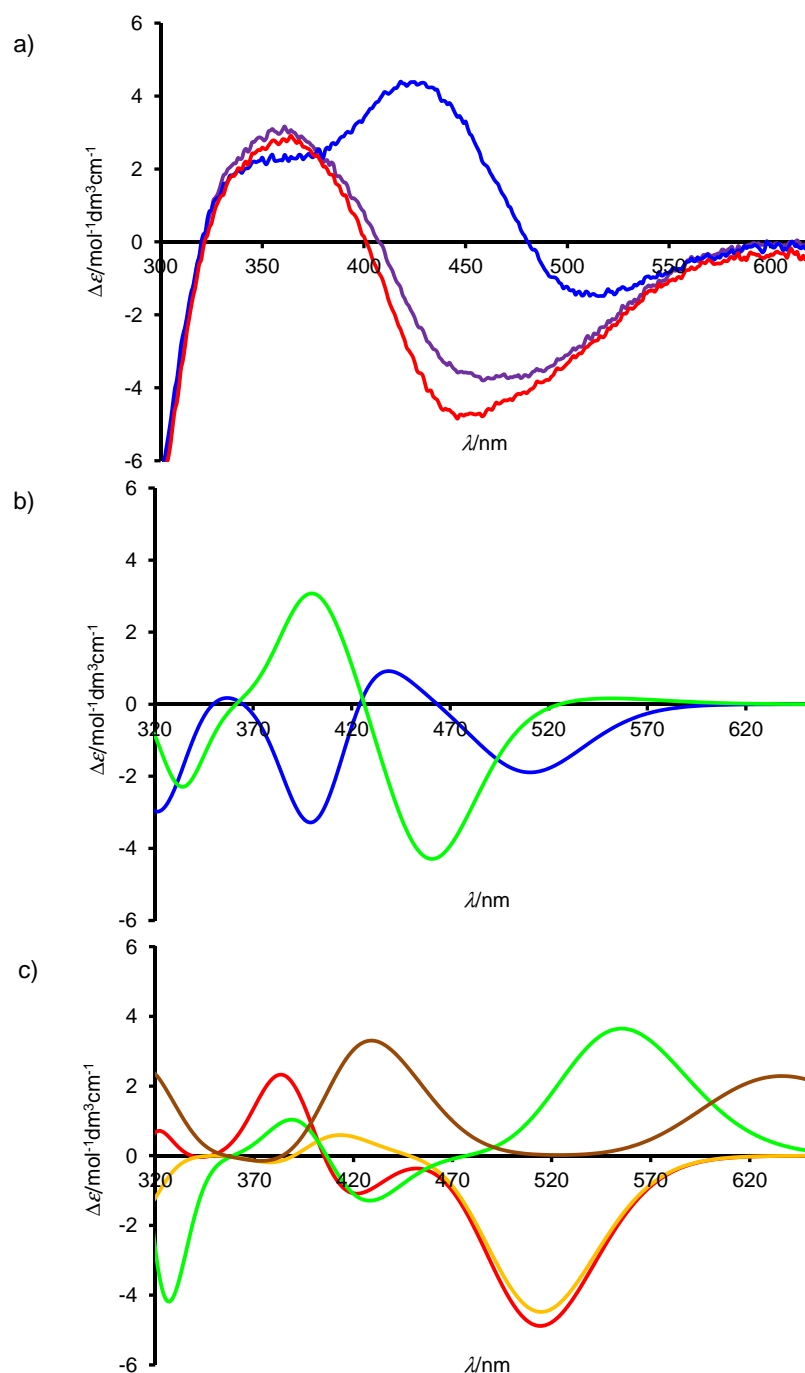
und *cis,syn*-(*M,P*)-**2a**, so wird auch in diesem Wellenlängenbereich bestätigt, dass nur *cis,anti*-(*P,P*)-**2a** in Lösung vorliegt. Für das *cis,syn*-(*P,M*)-**2a** zeigt sich zwar ein negativer Cotton-Effekt für die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande, allerdings ist dieser zum gemessenen Minimum (409 nm) mit 488 nm zu stark bathochrom verschoben. Bei *cis,syn*-(*M,P*)-**2a** ist ein positiver Cotton-Effekt für die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande zu finden.

Um eine präzisere Aussage über die Effizienz der Bestrahlung für die Isomerisierung treffen zu können, wurde zusätzlich die HPLC-Chromatographie mit der CD-Spektroskopie kombiniert. Dazu wurde von dem Azosystem **2a** 1 mg in 1 mL Methanol gelöst. Die Lösung wurde mit einer Wellenlänge von 366 nm bestrahlt und auf eine mit einem Methanol/Wasser-Gemisch eluierte HPLC-Säule aufgetragen. Mit Hilfe der HPLC wurden die beiden Isomere voneinander getrennt und sofort mittels CD-Spektroskopie in einem erweiterten Wellenlängenbereich von 260 bis 600 nm vermessen. In Abbildung 4.10 sind diese experimentell ermittelten und zusätzlich die berechneten Spektren von *trans,syn*-**2a**, *cis,anti*-(*P,P*)-**2a**, *cis,syn*-(*P,M*)-**2a** und *cis,syn*-(*M,P*)-**2a** im erweiterten Wellenlängenbereich dargestellt. Erkennbar ist, dass das gemessene Spektrum von *trans,syn*-**2a** bei 400 nm die Nulllinie tangiert. Im vorher vermessenen Spektrum (Abbildung 4.9) weist sie noch einen geringen negativen Cotton-Effekt auf. Das gerechnete Spektrum von *cis,anti*-(*P,P*)-**2a** weist bei einer Wellenlänge von 281 nm einen negativen Cotton-Effekt auf, der auch im experimentell ermittelten Spektrum des *cis*-Isomers zu finden ist. Im Wellenlängenbereich von 277 bis 340 nm weisen beide Spektren des jeweiligen Isomers deutliche Unterschiede auf. Diese Tatsache lässt sich auch bei den experimentell ermittelten Spektren von *cis,anti*-**2a** und *trans,syn*-**2a** von 296 nm bis 367 nm finden.



**Abbildung 4.10:** a) Ermittelte CD-Spektren von *trans,syn*-**2a** (blau; Peak bei 4.9 min im HPLC-Spektrum, MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10) und *cis*-**2a** (rot; Peak bei 6.0 min, MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10); b) berechnete CD-Spektren von *cis,anti*-(*P,P*)-**2a** (rot), *cis,syn*-(*P,M*)-**2a** (grün) und *cis,syn*-(*M,P*)-**2a** (braun).

Für das Azobenzolderivat **2b** wurden ebenfalls CD-Messungen im  $n \rightarrow \pi^*$ -Bereich durchgeführt. Bei diesem System handelt es sich um eine verlängerte Konjugation des Azosystems **2a** und es sollte auf sein ähnliches Schaltverhalten hin überprüft werden. Für die CD-Untersuchungen wurde eine Lösung von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (Küvettschichtdicke: 1 cm) verwendet. Abbildung 4.11 zeigt die aufgenommenen CD-Spektren sowie die mittels TD-DFT-B3LYP/6-31G\* berechneten CD-Spektren von *trans,syn*-(*P*)-**2b**, *trans,syn*-(*M*)-**2b**, *cis,anti*-(*P,P*)-**2b**, *cis,syn*-(*P,M*)-**2b**, *cis,syn*-(*M,P*)-**2b** und *cis,anti*-(*M,M*)-**2b**.



**Abbildung 4.11:** a) Ermittelte CD-Spektren des Azoschalters **2b** ( $c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  in Acetonitril) vor (violett), nach (blau) Erhitzen ( $70^\circ\text{C}$ ; 15 min) und nach (rot) UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ; 120 min); b) berechnete CD-Spektren der Isomere von *trans,syn*-(P)-**2b** (blau), *trans,syn*-(M)-**2b** (grün); c) berechnete CD-Spektren von *cis,anti*-(P,P)-**2b** (rot), *cis,syn*-(P,M)-**2b** (orange), *cis,syn*-(M,P)-**2b** (grün) und *cis,anti*-(M,M)-**2b** (braun).

Anhand der experimentell erhaltenen Spektren (Abbildung 4.11a) ist zu erkennen, dass durch eine Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 366 nm nur eine geringe Änderung des Kurvenverlaufs stattfindet. Durch Erhitzen erhält man allerdings ein stark verändertes Spektrum. Dieses Verhalten spricht dafür, dass unter

Standardbedingungen ein photostationärer Zustand vorliegt, der sich nicht von jenem bei einer Wellenlänge von 366 nm unterscheidet. Dementsprechend erreicht man kaum eine Änderung durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 366 nm. Jedoch liegt nach Erwärmung hundertprozentig das *trans*-Isomer vor. Vergleicht man das experimentell erhaltene Spektrum des *trans*-Isomers mit den berechneten CD-Spektren (Abbildung 4.11b) kann *trans,syn*-(*M*)-**2b** sofort ausgeschlossen werden, da hier bei der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ein leicht positiver Cotton-Effekt zu finden ist. Das experimentell erhaltene Spektrum weist allerdings einen negativen Cotton-Effekt bei 520 nm auf, der sehr gut mit dem simulierten von *trans,syn*-(*P*)-**2b** übereinstimmt. Auch bei einem Vergleich der Spektren bezüglich des *cis*-Isomers können sofort zwei simulierte Spektren, nämlich *cis,syn*-(*M,P*)-**2b** und *cis,anti*-(*M,M*)-**2b** ausgeschlossen werden. Beide weisen positive Cotton-Effekte für die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande auf. Die simulierten Spektren von *cis,syn*-(*P,M*)-**2b** und *cis,anti*-(*P,P*)-**2b** können beide aufgrund ihrer negativen Bande bei 516 nm mit dem experimentell erhaltenen Spektrum in Einklang gebracht werden. Berücksichtigt man allerdings die relativen Energien der beiden Isomere - das *cis,syn*-(*P,M*)-**2b** ist um 88.1 kJmol<sup>-1</sup> energiereicher als *cis,anti*-(*P,P*)-**2b** - so kann man schließen, dass nur *cis,anti*-(*P,P*)-**2b** vorliegt.

Für das Azobenzol-Derivat **2b** wären allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig, um zu beweisen, dass die *ortho,ortho'*-Systeme als Schalter (Funktion der Zustände) oder als zu schaltende Einheit (im photostationären Zustand in permanenter Bewegung) genutzt werden können. Um dies zu klären, müssten noch genauere Bestrahlungsexperimente wie beispielsweise mittels HPLC bei höherem Energieeintrag folgen. Solche weiterführenden Experimente konnten jedoch im vorgegebenen Zeitrahmen der Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.



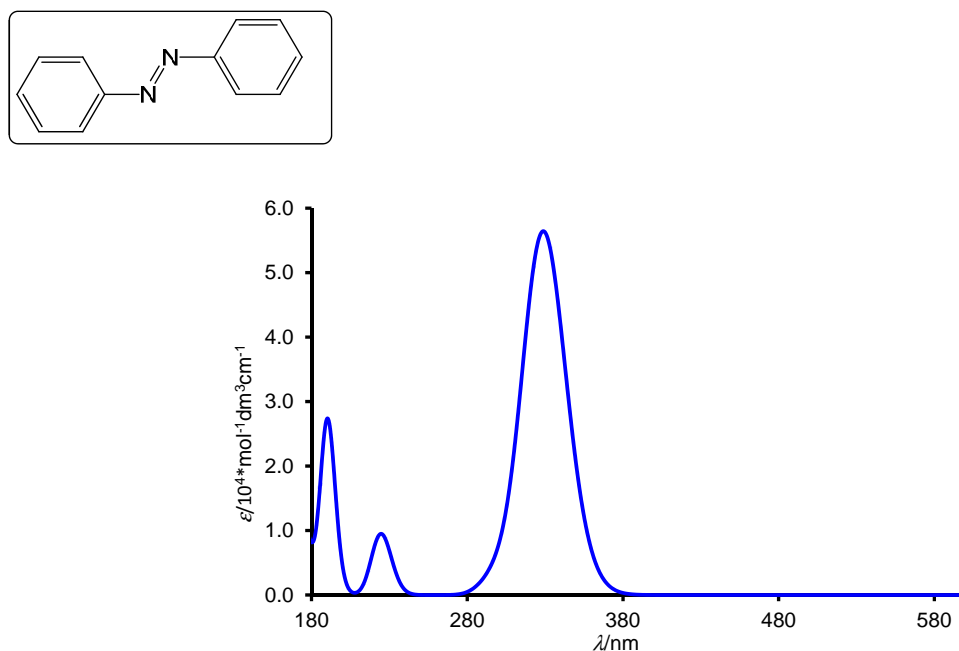
### 4.1.5 Elektronische Übergänge

Wie bereits erwähnt sind zwei elektronische Übergänge für die Absorptionsbanden ab 320 nm und ab 440 nm in UV-Spektren von Azobenzolen verantwortlich. Die erste Bande lässt sich dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuordnen und letztere dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang.<sup>[8, 9e, 34]</sup>

Um die Unterschiede in den UV-Spektren der beiden Isomere veranschaulichen zu können, wurden TD-DFT Rechnungen zur Bestimmung der Energiedifferenzen zwischen den HOMOs und LUMOs mittels B3LYP/6-31G\* durchgeführt.

Unter Zuhilfenahme mehrerer Näherungen sollen die Spektren im folgenden qualitativ erklärt werden: Die erste Annahme ist, dass in nullter Näherung die Wellenlänge für eine Absorption (Übergang von Orbital 1 zu Orbital 2) von der Differenz der Orbitalenergien ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Orbital 2}} - \epsilon_{\text{Orbital 1}}$ ) abhängig ist.<sup>[35]</sup>

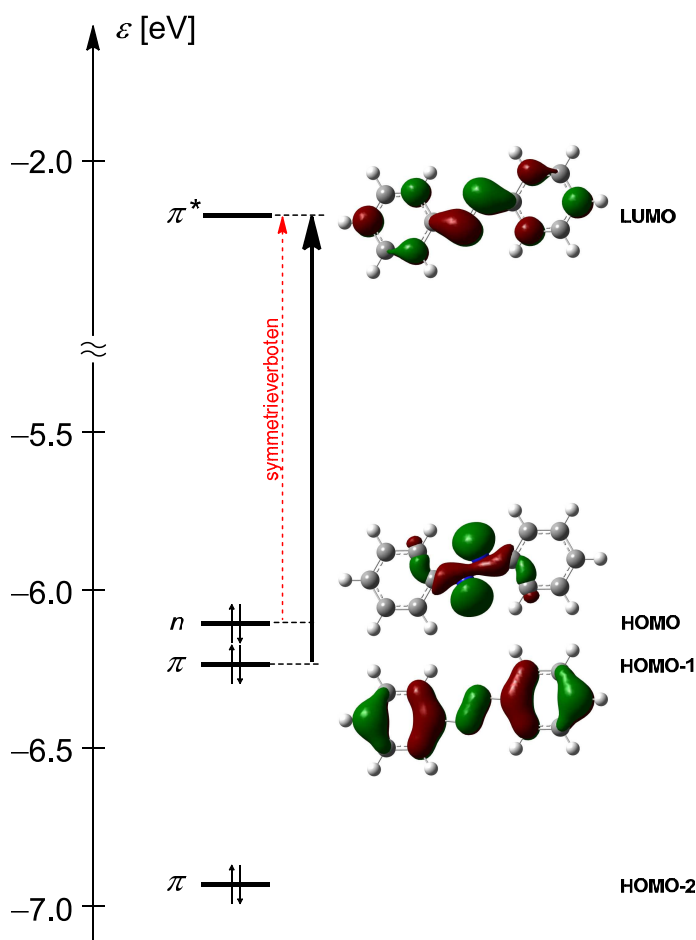
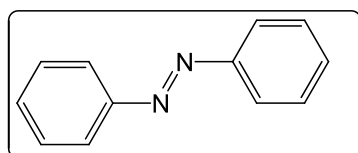
Im Falle des *trans*-Isomers ist der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang stark. Der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang hingegen ist symmetrieverboten und weist daher auch kein nennenswertes Absorptionsmaximum im UV-Spektrum (Abbildung 4.12) auf.



**Abbildung 4.12:** Berechnetes UV-Spektrum des *trans*-Azobenzols **7**.

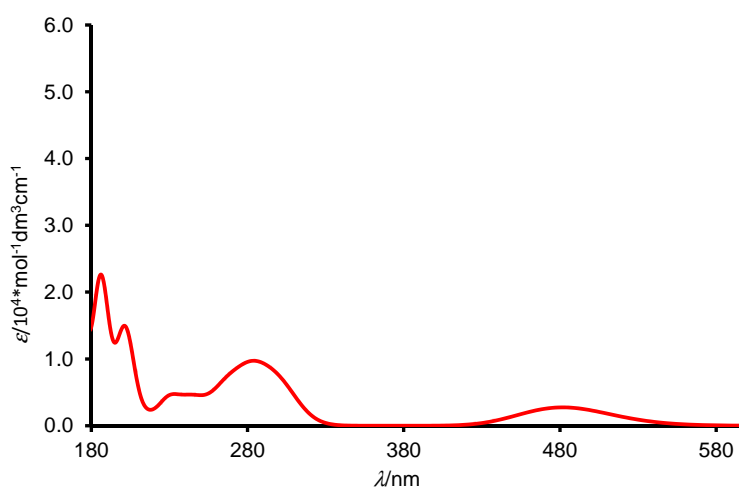
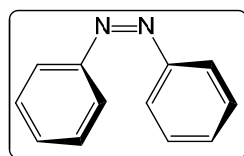
Anhand der abgebildeten Orbitale und der dazugehörigen Energiewerte für *trans*-**7** ist es möglich, das UV-Spektrum zu interpretieren (Abbildung 4.13). Der Übergang vom HOMO zu LUMO ( $n \rightarrow \pi^*$ ) ist symmetrieverboten, weil die Orbitale räumlich senkrecht zueinander stehen und somit keine gute räumliche Überlappung möglich

ist. Für den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang sieht man, dass das HOMO-1 gegenüber dem HOMO-2 angehoben ist. Der Grund dafür ist anhand der Orbitallappen an den Stickstoffatomen zu sehen. Nur beim HOMO-1 findet eine Wechselwirkung zwischen den  $p_\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung der Stickstoffatome mit den  $p_\pi$ -Orbitalen der Phenylgruppen statt. Die Energie, die aufgebracht werden muss, um den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von HOMO-1 ( $\varepsilon = -6.16$  eV) zum LUMO ( $\varepsilon = -2.17$  eV) zu erreichen, ist somit niedriger gegenüber den anderen, tiefer besetzten Molekülorbitalen (HOMO-2:  $\varepsilon = -6.93$  eV und HOMO-3:  $\varepsilon = -6.94$  eV) und zeigt sich aufgrund dessen in einer starken Absorptionsbande bei 329 nm. Da dieser Übergang erlaubt ist, ist diese Bande auch intensiv.



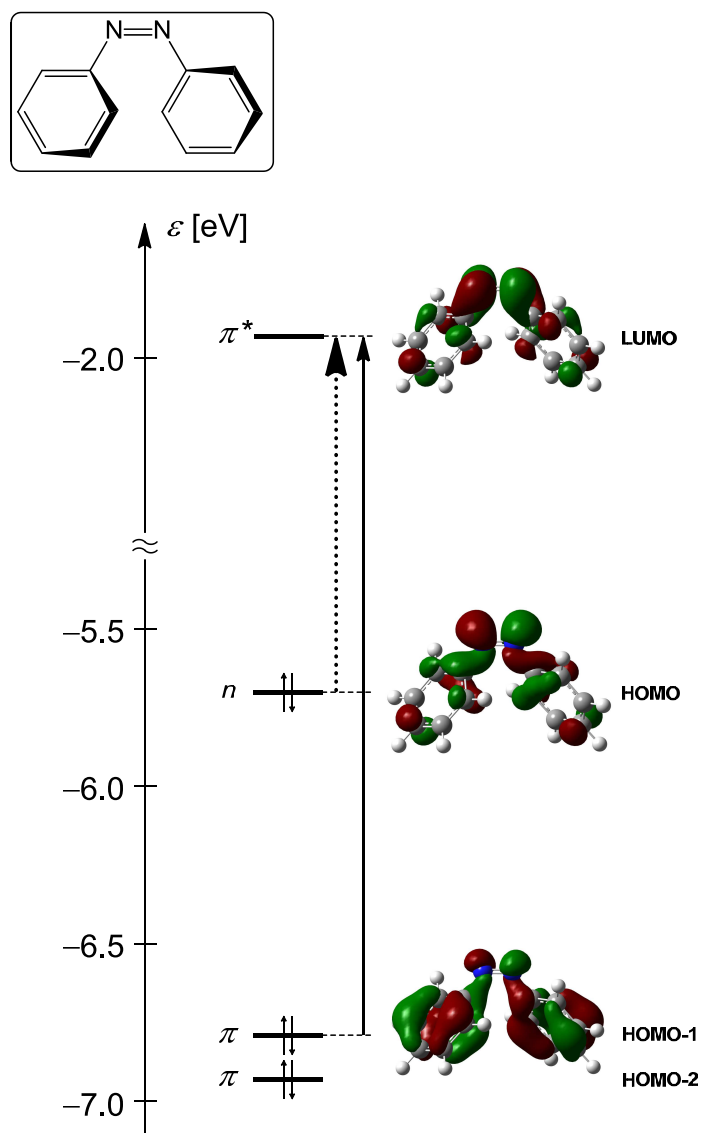
**Abbildung 4.13:** Molekülorbitale des *trans*-Azobenzols **7** berechnet mit B3LYP/6-31G\*.

Betrachtet man das UV-Spektrum in Abbildung 4.14 des berechneten Moleküls *cis*-7, ist eine hypsochrome Verschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zu einer Wellenlänge von 301 nm zu erkennen. Weiterhin ist nun eine Absorptionsbande für den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 481 nm zu sehen.



**Abbildung 4.14:** Berechnetes UV-Spektrum des *cis*-Azobenzols 7.

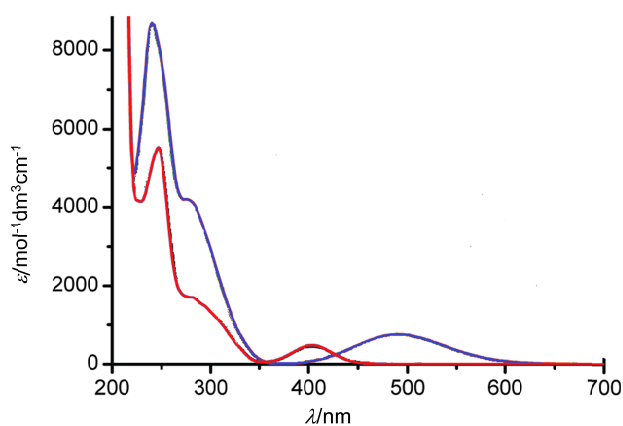
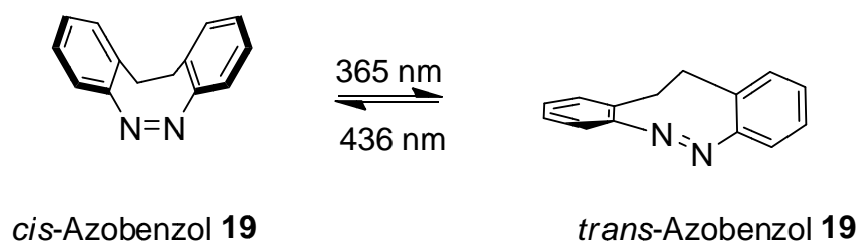
Der elektronische Übergang vom HOMO zum LUMO ( $n \rightarrow \pi^*$ ) ist auf die Elektronenkonfiguration des *cis*-Isomers zurückzuführen (Abbildung 4.15). Im Gegensatz zu dem *trans*-Isomer weist es eine Verdrillung der Phenylgruppen auf. Durch diese Verdrillung können die  $n$ -Orbitale mit dem  $\pi$ -Orbitalen in Wechselwirkung treten und der Übergang zum LUMO ist nicht mehr symmetrieverboten, da die Orbitale räumlich überlappen. Im Falle des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs sind HOMO-1 und HOMO-2 von ähnlicher Energie ( $\epsilon = -6.86$  und  $-7.22$  eV). Dadurch weist das UV-Spektrum um 301 nm eine breite Absorptionsbande auf. Die geringere Intensität des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Spektrum des *cis*-Isomers im Gegensatz zu dem Spektrum des *trans*-Isomer lässt sich folgendermaßen begründen: Die räumliche Überlappung von HOMO-1 und dem LUMO ist beim *cis*-Isomer (Abbildung 4.15) deutlich schlechter als beim *trans*-Isomer (Abbildung 4.13).



**Abbildung 4.15:** Molekülorbitale des *cis*-Azobenzols **7** berechnet mit B3LYP/6-31G\*.

Im Jahre 2008 publizierten Cusati *et al.* Rechnungen, mit denen bewiesen werden konnte, dass der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang für das *trans*-Isomer begünstigt werden kann, sofern eine Verdrillung der Phenylgruppen im diesem vorliegt.<sup>[36]</sup> Ein Azobenzolderivat, welches eine solche Verdrillung im *trans*-Isomer aufweist, ist das verbrückte Azobenzol **19**. Es wurde im Hinblick auf seine spektroskopischen Eigenschaften von Siewertsen *et al.* im Jahre 2009 untersucht.<sup>[16]</sup> Seine lichtinduzierte Isomerisierung verläuft entgegen aller bisher bekannten Isomerisierungsprozesse. Im stabilen Zustand liegt es als *cis*-Isomer vor. Durch Bestrahlung mit blauem Licht (Wellenlänge  $\lambda = 370\text{-}400\text{ nm}$ ) wird es in die *trans*-Form überführt. Mittels grünem Licht mit einer Wellenlänge von  $480\text{-}550\text{ nm}$  findet die Rückisomerisierung statt. In den UV-Spektren ist daher sowohl für das *cis*-Isomer

als auch für das *trans*-Isomer eine Absorptionsbande für den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu sehen (um 86 nm voneinander getrennt). Insofern bedingt die *ortho*-Verbrückung des Azobenzols eine Verdrillung der Phenylgruppen und somit wird eine räumliche Überlappung des HOMOs mit dem LUMO ermöglicht. Um genauere Aussagen zu treffen, sollten in Zukunft vergleichbare Rechnungen wie für das Azobenzol **7** durchgeführt werden.

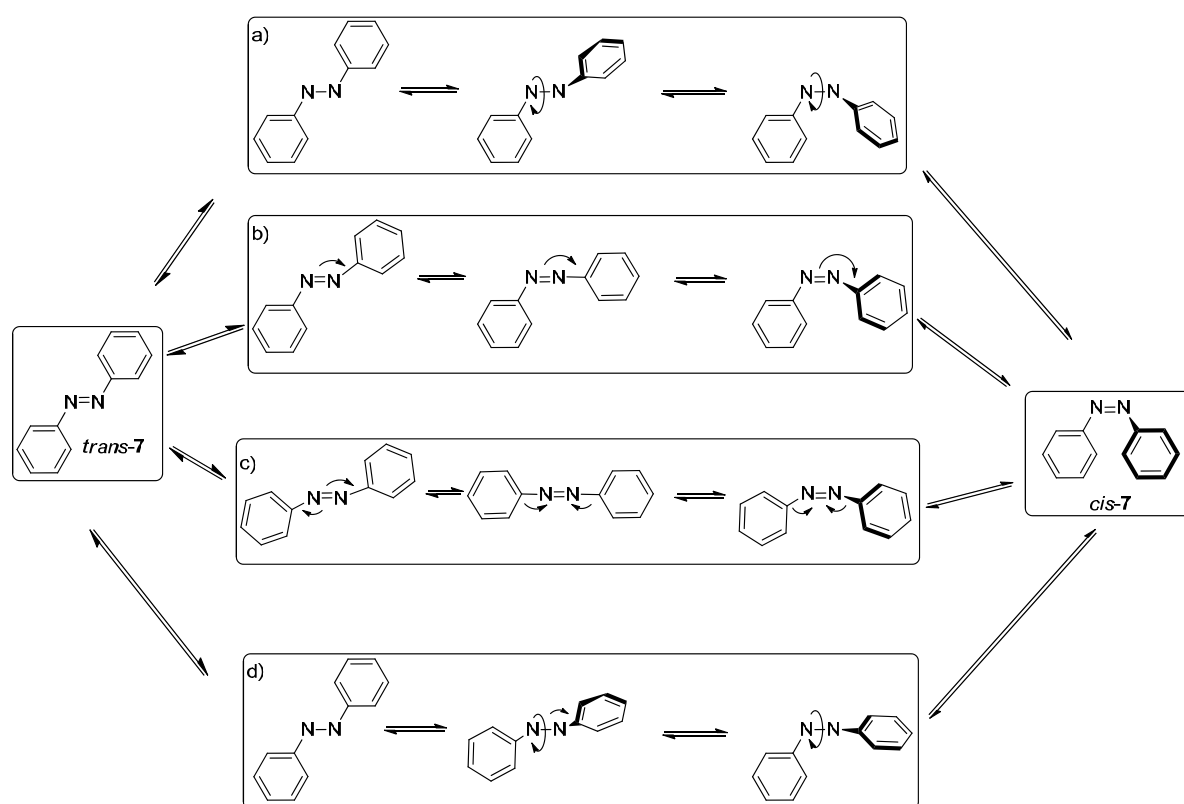


**Abbildung 4.16:** UV-Spektren des verbrückten Azobenzols **19**: *trans*-**19** (violett) und *cis*-**19** (rot).

### 4.1.6 Untersuchungen zu den Isomerisierungsprozessen der Systeme 3a, 3b und 4

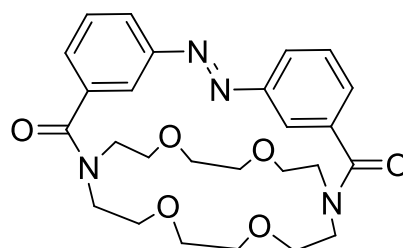
#### 4.1.6.1 Vorwort

In der Literatur sind vier mögliche Isomerisierungsmechanismen für Azobenzol und seine Derivate beschrieben (Schema 4.10).<sup>[34]</sup> Bei dem Rotationmechanismus wird die N=N- $\pi$ -Bindung aufgebrochen, um eine freie Rotation um die N-N-Bindung zu ermöglichen. Hierbei ändert sich der C-N-N-C-Diederwinkel, jedoch bleibt ein N-N-C-Winkel von 120° erhalten (Schema 4.10a). Der Weg der Inversion verläuft über einen Übergangszustand, bei dem ein Stickstoffatom sp-hybridisiert ist. Damit kann ein N=N-C-Winkel auf 180° ansteigen, während der C-N=N-C-Diederwinkel weiterhin 0° beibehält (Schema 4.10b). Bei der konzertierten Inversion steigen beide N=N-C-Winkel auf 180° an und erzeugen damit einen linearen Übergangszustand (Schema 4.10c). Weiterhin wird von einer Inversion unterstützten Rotation berichtet, bei der sich kleinere signifikante Änderungen in den N=N-C-Winkeln und große Änderungen im C-N=N-C-Diederwinkel gleichzeitig ereignen (Schema 4.10d).<sup>[34]</sup>



**Schema 4.10:** Mögliche Isomerisierungsmechanismen. a) Rotation; b) Inversion; c) konzertierte Inversion; d) Inversion unterstützte Rotation.<sup>[34]</sup>

Im Jahre 2005 beschrieben Pancur *et al.* ein Azobenzol-Derivat, bei dem der Rotationsmechanismus aufgrund der Verbrückung des Azobenzols mit einem Kronenether in *meta*-Position gehindert wird.<sup>[37]</sup> Es sollte keinem der beiden Phenylringe möglich sein, eine Rotation um die N-N-Bindung mit hoher Amplitude zu vollziehen.<sup>[37]</sup> Allerdings wurde ein Jahr später anhand dynamischer Simulationen aufgedeckt, dass bei Verbindung **20** trotz des Kronenethers eine Rotation für den Isomerisierungsmechanismus nicht ausgeschlossen werden kann.<sup>[9b]</sup>



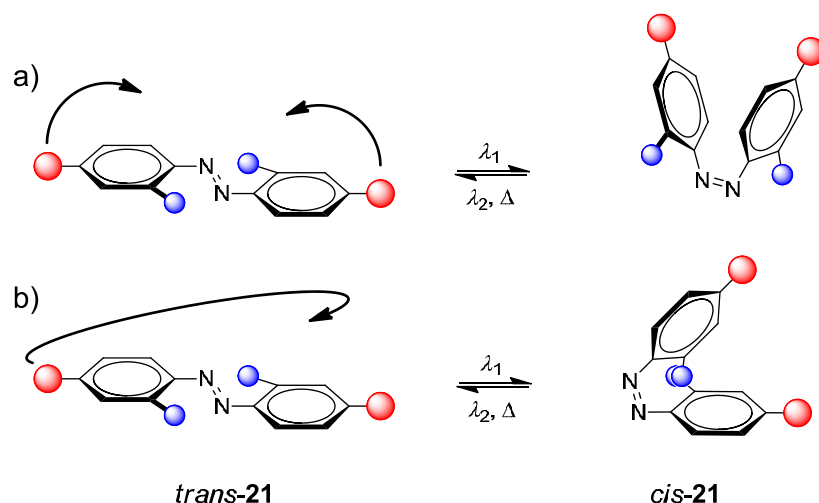
Azoderivat **20**

**Abbildung 4.17:** *meta*-substituiertes Azobenzolderivat **20**.<sup>[37]</sup>

Bei genauerer Betrachtung der beiden Hauptmechanismen Rotation und Inversion wird im Falle der Systeme **1**, **2a** und **2b** die Rotation vermutlich nicht stattfinden. Bedingt durch die cyclopeptidische Klammer und aufgrund der Substituenten in *ortho,ortho'*-Position ist der Weg der Inversion der wahrscheinlichere. Allerdings wurden Rechnungen, die dies bestätigen könnten, im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

#### 4.1.6.2 Azosysteme **3a** und **3b**

Ein Azobenzol-Derivat, bei dem der Weg des Isomerisierungsprozesses im Fokus steht und nicht nur die Zustände selber, soll nun hier vorgestellt werden. In Schema 4.11 sind die beiden möglichen Isomerisierungswege des Azobenzols **21**, welches in *para,para'*- und *ortho,ortho'*-Position substituiert ist, dargestellt. Handelt es sich bei der Bewegungsart um eine Rotation um die N=N-Bindung, bewegen sich die Phenylringe aufeinander zu (Klappprozess). Die *ortho,ortho'*-Substituenten stehen bei beiden Isomeren also *anti* zueinander. Bei einer Inversion gleitet ein Phenylring seitlich am anderen vorbei (Drehung) und die *ortho,ortho*-Substituenten stehen im *cis*-Isomer nun *syn* zueinander.



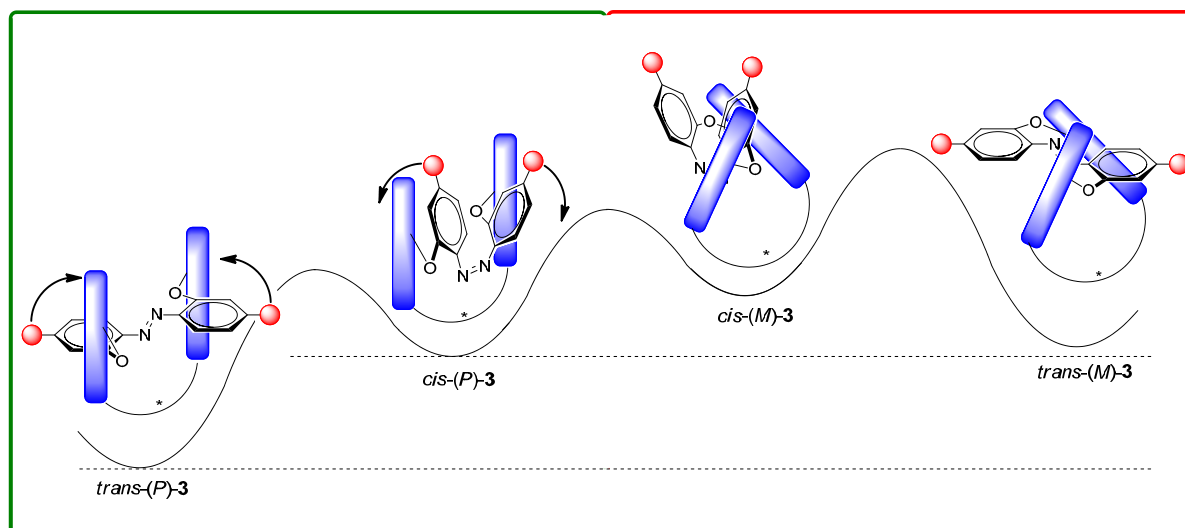
**Schema 4.11:** Mögliche Bewegungsarten für das Azobenzol-Derivat **21**: a) Klappprozess (Rotation); b) Drehung (Inversion).

Würde ein solches Azobenzol-Derivat als Schalteinheit für einen molekularen Motor verwendet werden, könnte man im Gegensatz zu den Azosystemen **1**, **2a** und **2b** nicht nur Rückschlüsse auf die Richtung der Bewegung (Unidirektionalität), sondern auch auf die Art der Bewegung (Rotation vs. Drehung) ziehen. Das bedeutet, es würde ein gerichteter *und* gleichzeitig gelenkter Schaltprozess stattfinden. In der Literatur existieren Azosysteme, bei denen die Bewegungsform durch den Einbau in polycyclische Strukturen gelenkt verläuft,<sup>[11, 33, 38]</sup> von einer Kontrolle der Richtung wird in Bezug darauf allerdings nicht berichtet. Ein mögliches Konzept eines Azosystems, dessen Schaltung gelenkt und gerichtet verläuft, ist in Schema 4.12 gezeigt. Die schaltbare Azobenzoleinheit ist in ein chirales Gerüst eingebettet. Durch diesen Aufbau kann die Schaltung nur über einen Klappprozess erfolgen, denn nur hierbei stehen die *ortho,ortho'*-Substituenten sowohl im *trans*- als auch im *cis*-Isomer *anti* zueinander. Die Drehung eines der Phenylringe, bei der die *ortho,ortho'*-Substituenten in der *cis*-Form *syn* zueinander stehen, wird aufgrund der Strukturanordnung blockiert. Weiterhin ist durch die Verwendung des chiralen Gerüsts, die Richtung des Zuklappens (*trans*→*cis*) festgelegt, die Phenylringe können sich nur in eine Richtung bewegen. Die Richtung der Rückisomerisierung (*cis*→*trans*), also das Aufklappen, erfolgt ebenfalls durch Chiralitätsinduktion. Aufgrund des chiralen Gerüsts sind die beiden planar-chiralen *trans*-Isomere und die beiden axial-chiralen *cis*-Isomere nicht mehr energiegleich.

In Schema 4.12 ist der Idealfall dargestellt. Das *trans*-*M*-Isomer ist gegenüber dem *trans*-*P*-Isomer destabilisiert. Somit liegt nur das *P*-konfigurierte *trans*-Isomer in

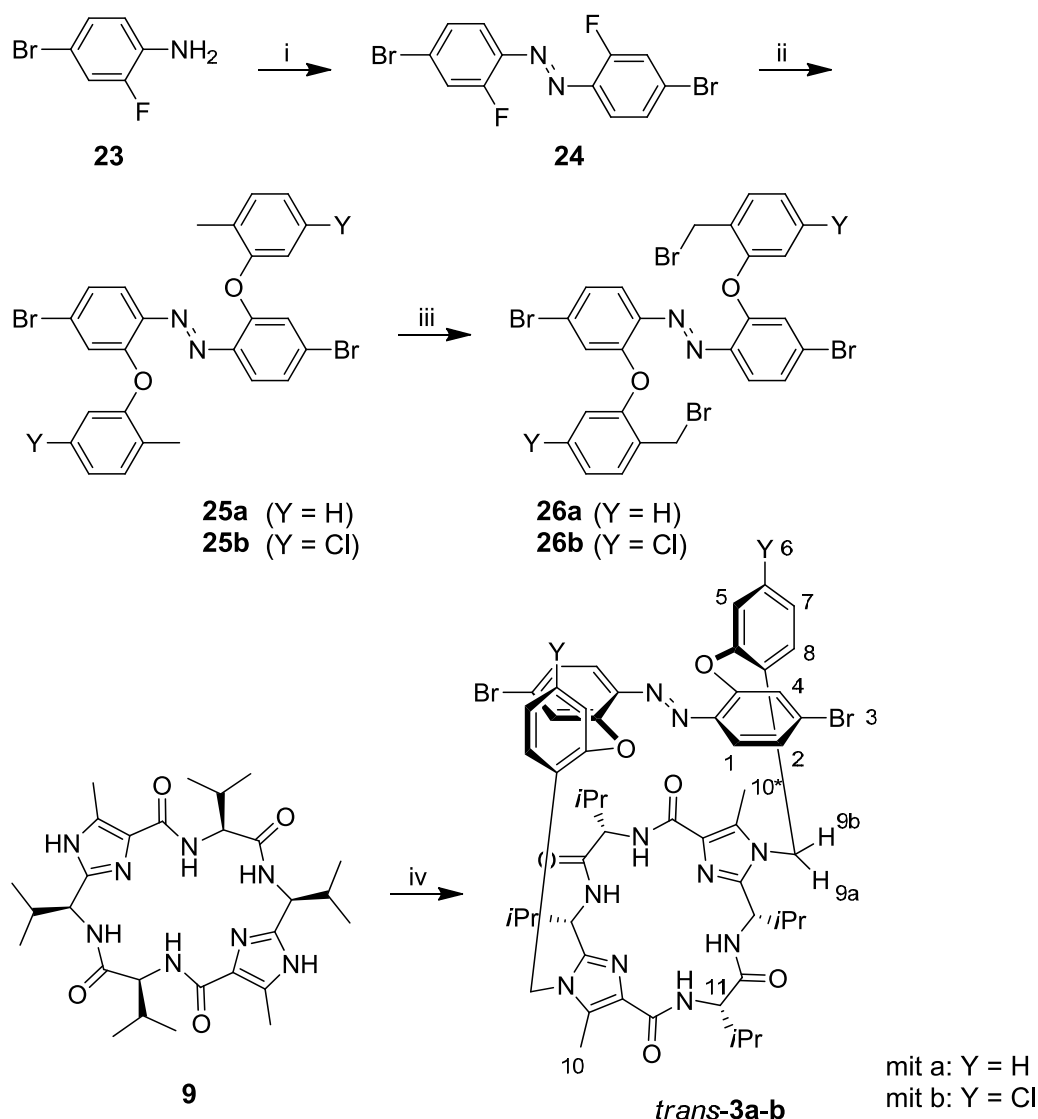


Lösung vor. Durch lichtinduzierte *trans*→*cis*-Isomerisierung bildet sich bevorzugt das *cis-P*-Isomer. Durch Rückisomerisierung könnten nun sowohl das *trans-M*-Isomer als auch *trans-(P)-3* entstehen. Da *cis-(P)-3* allerdings eine ähnliche, bzw. sogar geringere Energie als das *trans-M*-Isomer aufweist, erfolgt nur ein gerichtetes Aufklappen zum thermodynamisch stabileren *trans-P*-Isomer.



**Schema 4.12:** Gerichteter Schaltprozess des eingebetteten Azobenzol-Derivats **3**. Durch seinen Aufbau sind das *trans-P*- bzw. das *cis-P*-Isomer (grüner Rahmen) stabiler als die jeweiligen *M*-Isomere (roter Rahmen); es kann nur der Klappprozess zwischen *trans-(P)-3* und *cis-(P)-3* stattfinden.

Für die Synthese eines solchen Azobenzolsystems **3** kam wieder die chirale Klammer zum Einsatz (Schema 4.13). Als Seitenarme wurden Phenyleneinheiten verwendet, die den oben genannten Anforderungen entsprechen sollten. Im ersten Schritt wird 4-Brom-2-fluoranilin (**23**) zur Azoverbindung **24** oxidiert. Danach erfolgt die Veretherung mit dem jeweiligen Phenol-Derivat zu den Verbindungen **25a** (Y = H) und **25b** (Y = Cl). Nach abschließender radikalischer Bromierung erhält man die Brücken **26a** und **26b**. Diese werden wiederum in der bekannten nucleophilen Substitution mit der Klammer **9** zu den Azosystemen **3a** und **3b** umgesetzt. Die Synthese dieser Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht selbst durchgeführt und wird daher nicht im Detail beschrieben.

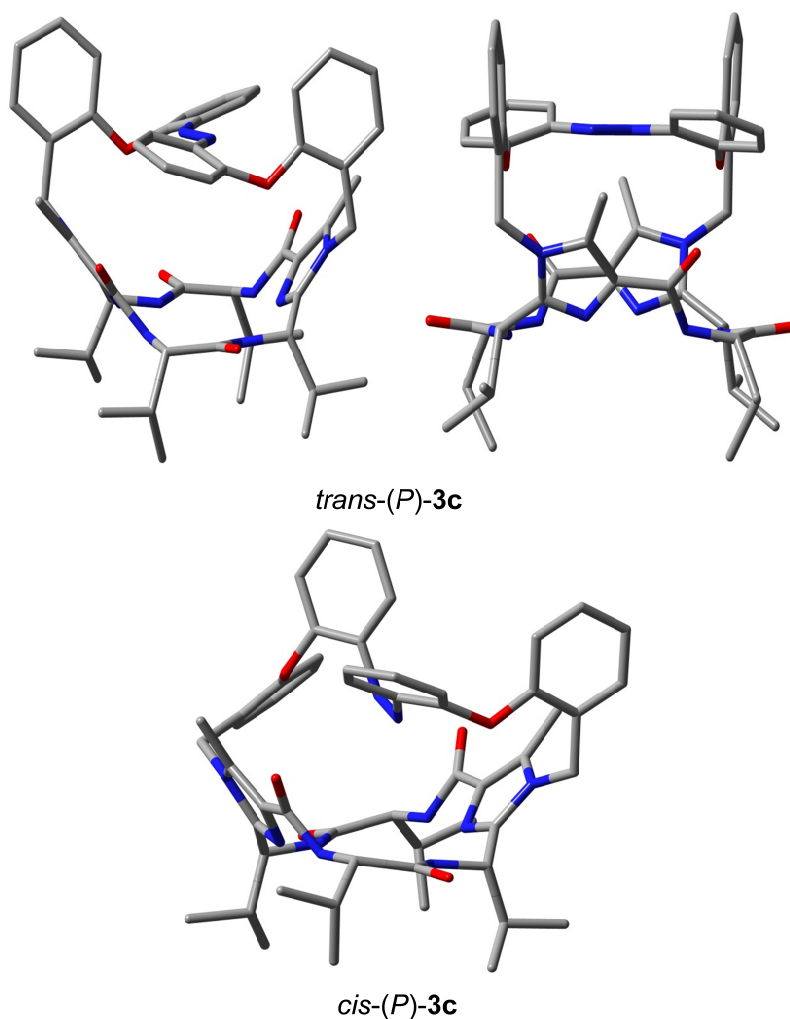


**Schema 4.13:** Darstellung der eingebetteten Azobenzolsysteme **3a** und **3b**. i)  $\text{MnO}_2$ , Toluol, 70 °C; ii) **25a** (Y = H): 2-Methylphenol,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 90 °C; **25b** (Y = Cl): 5-Chlor-2-methylphenol,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 90 °C; iii) **26a** (Y = H): NBS,  $\text{CCl}_4$ , 85 °C; **26b** (Y = Cl): NBS,  $\text{CCl}_4$ , 85 °C. iv) Azosystem **3a** (Y = H): **26a**,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 90 °C; Azosystem **3b** (Y = Cl): **26b**,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 90 °C.

Um zu bestimmen, ob die Azosysteme **3a** und **3b** die beschriebenen Eigenschaften - die Einbettung und die gleichzeitige Diskriminierung eines der beiden planar-chiralen *trans*-Isomere - erfüllen kann, wurden die Strukturen von *trans*-(*P*)-**3c**, *trans*-(*M*)-**3c**, *cis*-(*P*)-**3c** und *cis*-(*M*)-**3c** (Y = H sowie Br ersetzt durch H) mittels B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* geometrieoptimiert.

Bei den gerechneten Energien der *trans*-Isomere lässt sich eine Differenz von 56.5 kJmol<sup>-1</sup> zu Gunsten des *P*-Konformers finden, somit sollte *trans*-(*P*)-**3** unter Standardbedingungen in Lösung vorliegen. Das *cis*-*P*-Isomer ist gegenüber *trans*-(*M*)-**3c** um 0.3 kJmol<sup>-1</sup> und gegenüber dem *cis*-*M*-Isomer sogar um 21.6 kJmol<sup>-1</sup>

stabiler. Somit sind die gewünschten Bedingungen bezüglich der Kontrolle der Richtung des Aufklappens erfüllt: Aufgrund thermodynamischer Aspekte ist der Übergang vom *cis-P*-Isomer via *cis-M*-Isomer zum *trans-M*-Isomer äußerst ungünstig. In Abbildung 4.18 sind die gerechneten Molekülstrukturen der energetisch begünstigten Isomere *trans-(P)*-**3c** und *cis-(P)*-**3c** zu sehen.



**Abbildung 4.18:** Molekülstrukturen von *trans-(P)*-**3c** (oben, von zwei Seiten betrachtet) und *cis-(P)*-**3c** (unten). Übersichtshalber sind die H-Atome nicht gezeigt.

Anhand der Molekülstrukturen ist deutlich zu sehen, dass die Azobenzoleinheit in das chirale Gerüst eingebettet ist. Die Klammer zwingt die Phenyleinheiten in eine nach oben gerichtete Position im Raum. Die Azobenzoleinheit wird aufgrund der Bindung zu den Phenyleinheiten über ein Sauerstoffatom figurativ nach unten gedrückt. Ob es sich bei den synthetisierten Verbindungen **3a** und **3b** um die gewünschten *trans-P*-Isomere handelt, wurde mithilfe von H-H-Abstandsbestimmungen aus 2D-NOESY-Spektren bestimmt und mit dem

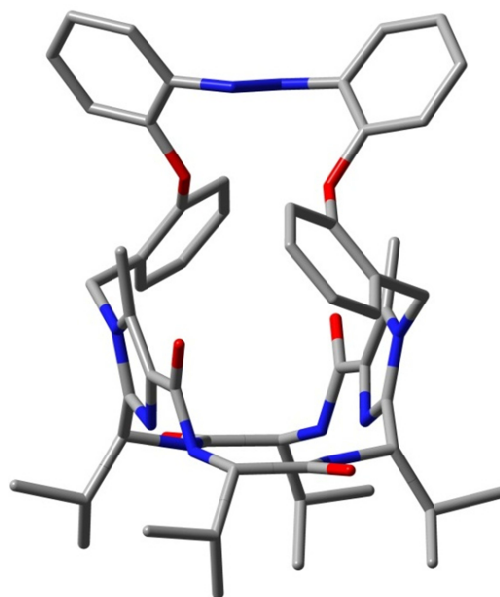
gerechneten Struktur von *trans*-(*P*)-**3c** verglichen. Im besonderen Fokus stehen die Abstände der aromatischen Protonen H1 und H2 mit den Protonen von H10 der Methylgruppe am Imidazol. Als Referenz diente der Abstand der Protonen H1 und H2, welcher 2.50 Å beträgt (Nummerierung siehe Schema 4.13).

**Tabelle 4.9:** Experimentell ermittelte (NOESY) Abstände von *trans*-**3a** und *trans*-**3b** sowie berechnete (DFT) Abstände von *trans*-(*P*)-**3c** in Å.

	<i>trans</i> - <b>3a</b>	<i>trans</i> - <b>3b</b>	<i>trans</i> -( <i>P</i> )- <b>3c</b>
Protonen	NOESY [Å]	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]
H1 - H10	2.82	2.67	2.77
H2 - H10	2.99	2.89	3.24
H8 - H10	3.33	3.25	3.08
H4 - H11	3.42	3.08	3.88
H1 - H2	2.50 <sup>[a]</sup>		2.50

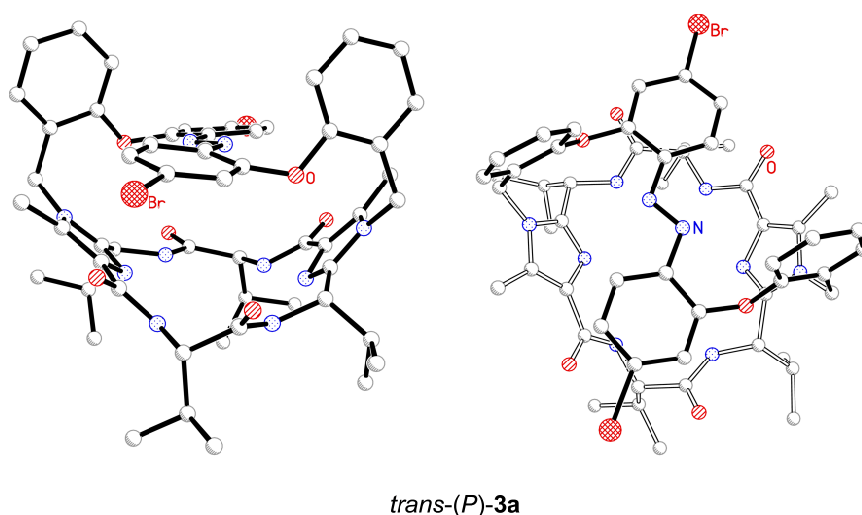
[a] Referenzabstand.

Die Werte der experimentell erhaltenen Abstände stimmen gut mit denen der DFT-Rechnung überein. Für *trans*-**3a** beträgt der Abstand zwischen H1 und H10 2.82 Å und der zwischen H2 und H10 2.99 Å. Im Fall von *trans*-**3b** ist der Abstand zwischen H1 und H10 mit 2.67 Å ebenfalls etwas geringer als der Abstand zwischen H2 und H10 mit 2.89 Å. Gleiches lässt sich über die Abstände aus den DFT-Rechnungen sagen, hier beträgt der Abstand zwischen H1 und H10 2.77 Å, während der zwischen H2 und H10 einen etwas höheren Betrag mit 3.24 Å aufweist. Weiterhin stimmen die Abstände zwischen dem Proton H8 mit H10\* und dem Proton H4 mit H11 gut mit den berechneten Abständen überein. Anhand der Molekülstruktur von *trans*-(*M*)-**3c** (Abbildung 4.19) kann man sehen, dass das *M*-Konformer nicht vorliegen kann. Für die ermittelten Abstände hätte man viel größere Werte finden müssen. Somit können die ermittelten Abstände nur mit der Einbettung der Azobenzoleinheit in das chirale Gerüst (*P*-Konformer) begründet werden.



**Abbildung 4.19:** Molekülstruktur von *trans*-(*M*)-**3c**. Übersichtshalber sind die H-Atome nicht gezeigt.

Es konnten Kristalle des *trans*-Azosystems **3a** gezüchtet und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Leider ist durch eine Fehlordnung von eingeschlossenem Lösungsmittel (Chloroform) eine Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel nicht möglich, allerdings kann eindeutig ein Rückschluss über die Konnektivität des Schalters gezogen werden: Die Kristallstruktur (Abbildung 4.20) belegt, dass die Azobenzoleinheit in das chirale Gerüst eingebettet ist.



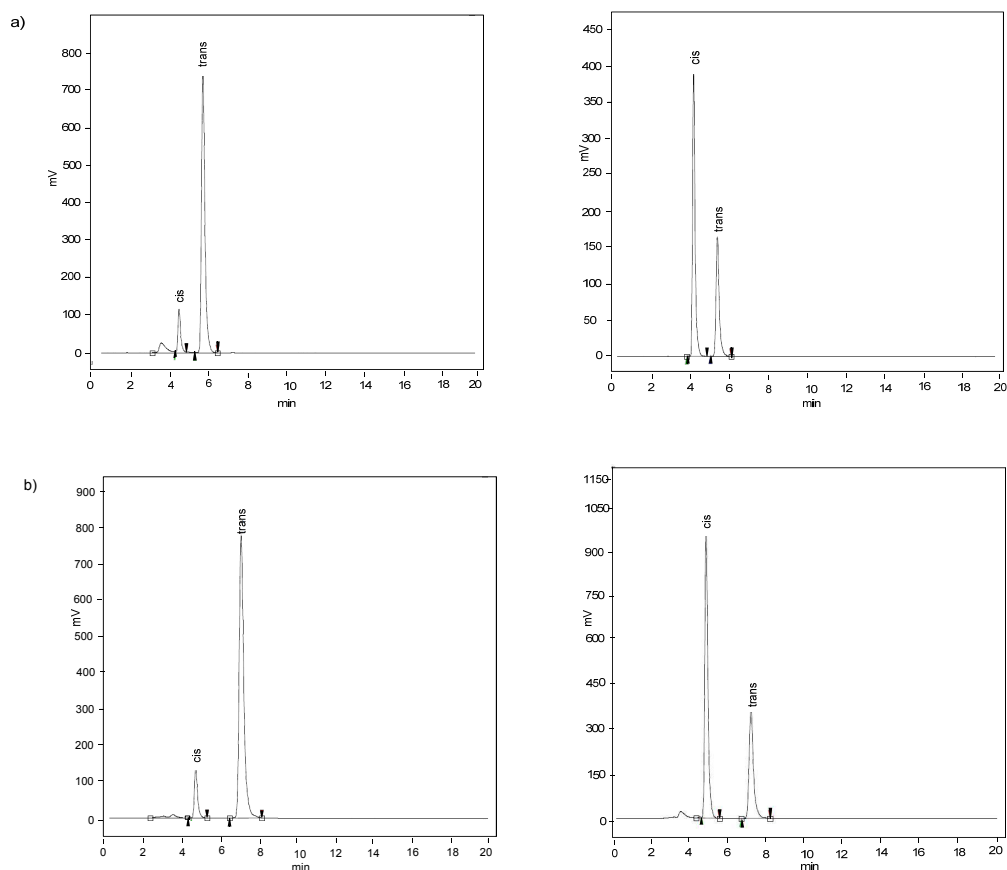
*trans*-(*P*)-**3a**

**Abbildung 4.20:** Molekülstruktur von *trans*-(*P*)-**3a**; von der Seite (links) und von oben (rechts) betrachtet. Übersichtshalber sind die Lösungsmittelmoleküle und H-Atome nicht gezeigt.

Für die Azobenzolsysteme **3a** und **3b** wurden anschließend wie bei den vorherigen Azosystemen Photoisomerisierungsexperimente in verdünnten Lösungen

(Methanol/Wasser sowie Acetonitril) durchgeführt. Die *trans*→*cis*-Isomerisierung wurde durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe (Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm) induziert. Mittels Erwärmung auf 70 °C erfolgte die Rückisomerisierung ohne Bildung von Nebenprodukten.

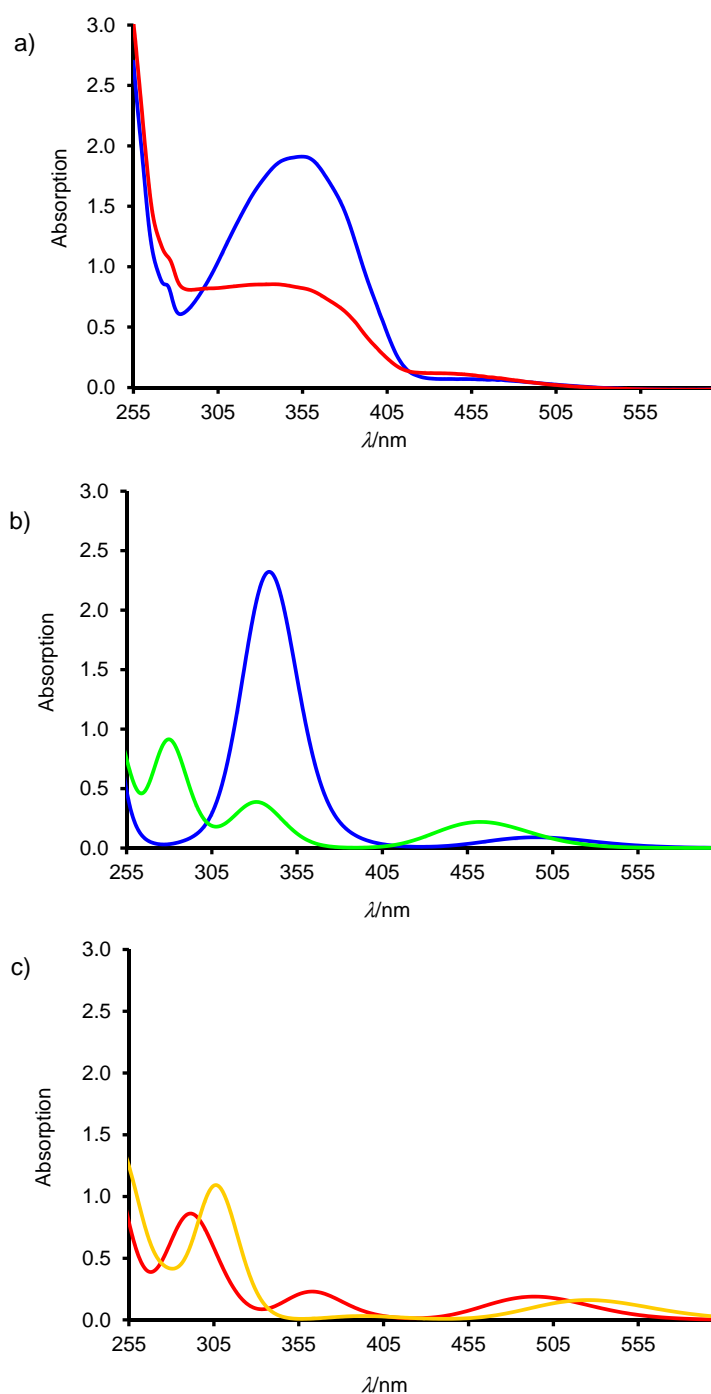
In Abbildung 4.21 sind die mittels HPLC-Spektroskopie aufgenommenen Chromatogramme der lichtinduzierten Isomerisierung von **3a** und **3b** gezeigt. Nach der Synthese liegt das Azobenzolsystem **3a** in einem *trans/cis*-Verhältnis von 89/11 in Lösung vor (Abbildung 4.21a). Durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe ( $\lambda = 366$  nm) ändert sich das *trans/cis*-Verhältnis zu 35/65. Für Verbindung **3b** liegt zu Beginn ebenfalls ein *trans/cis*-Verhältnis von 89/11 vor, nach Bestrahlung 34/66 (Abbildung 4.21b).



**Abbildung 4.21:** HPLC-Spektren (Nucleosil 100, C18, 5  $\mu$ m, 250 x 8 mm; MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2): a) Azoschalter **3a** links: vor Bestrahlung (*trans/cis*-Verhältnis 89/11; *trans*-Peak bei 5.7 min; *cis*-Peak bei 4.4 min); rechts: nach Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm, *trans/cis*-Verhältnis 35/65); und b) Azoschalter **3b** links: vor Bestrahlung (*trans/cis*-Verhältnis 89/11; *trans*-Peak bei 7.0 min; *cis*-Peak bei 4.7 min); rechts: nach der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm, *trans/cis*-Verhältnis 34/66).

Um die gemessenen UV/CD-Spektren besser interpretieren zu können, wurden mittels TD-DFT-B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\*, die UV- und CD-Spektren von *trans*-(*P*)-**3c**, *trans*-(*M*)-**3c**, *cis*-(*P*)-**3c** und *cis*-(*M*)-**3c** berechnet. Ein Vergleich kann deshalb erfolgen, da aufgrund der unterschiedlichen Substituenten (wie z.B. Br/Cl ersetzt durch H) kein großer Einfluss auf die Spektren zu erwarten ist. Auch hierbei sind die Intensitäten der gerechneten Kurven stets höher und wurden aus diesem Grund auf die experimentell ermittelten Intensitäten normiert.

Bei den UV-Spektren der Verbindungen **3a** und **3b** ist durch die lichtinduzierte *trans*→*cis*-Isomerisierung wie bei den Azosystemen **1**, **2a** und **2b**, eine deutliche Abnahme der  $\pi\rightarrow\pi^*$ -Bande der *trans*-Form bei 355 nm zu erkennen. Exemplarisch ist in Abbildung 4.22 der lichtinduzierte Nachweis mittels UV-Spektroskopie des Azosystems **3a** und die simulierten Spektren von *trans*-(*P*)-**3c**, *trans*-(*M*)-**3c**, *cis*-(*P*)-**3c** und *cis*-(*M*)-**3c** dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Spektren jeweils mit dem simulierten Spektrum des *P*-Konformers übereinstimmen. Für das gemessene Spektrum von *trans*-**3a** ist bei 355 nm eine starke Bande für den  $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergang zu finden. Im simulierten Spektrum von *trans*-(*P*)-**3c** findet man diese Bande bei 338 nm mit hoher Intensität wieder, während im Spektrum von *trans*-(*M*)-**3c** mehr Banden zu sehen sind und deren Absorptionen deutlich geringer sind. Im Falle der *cis*-Form sind im gemessenen Spektrum zwei Banden zu sehen, eine abgeschwächte  $\pi\rightarrow\pi^*$ -Bande bei 355 nm und eine  $n\rightarrow\pi^*$ -Bande bei 443 nm. Das simulierte Spektrum von *cis*-(*M*)-**3c** weist keine  $\pi\rightarrow\pi^*$ -Bande bei 355 nm auf und die Bande des  $n\rightarrow\pi^*$ -Übergangs ist stark bathochrom verschoben. Vergleichsweise zeigt das berechnete Spektrum von *cis*-(*P*)-**3c** eine schwache  $\pi\rightarrow\pi^*$ -Bande bei 362 nm und eine Bande des  $n\rightarrow\pi^*$ -Übergangs bei 494 nm.

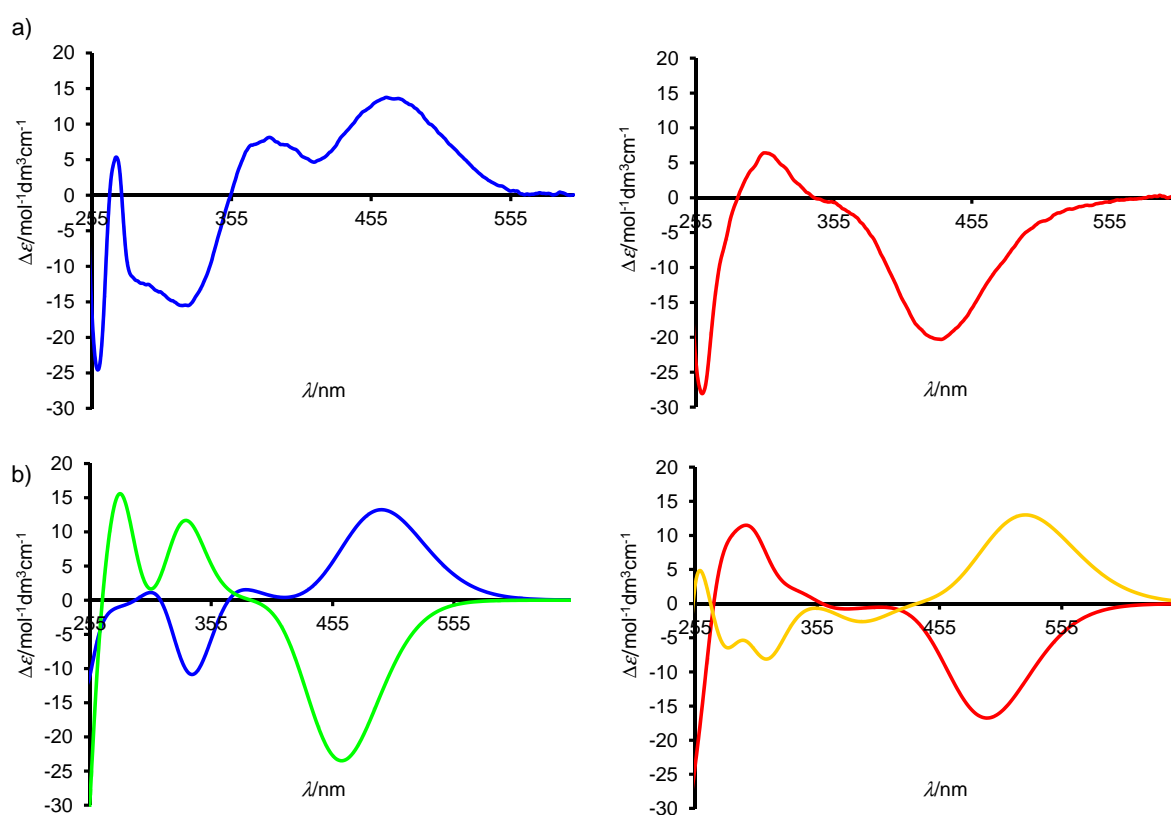


**Abbildung 4.22:** a) Ermittelte UV-Spektren des Azoschalters **3a** ( $c = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril) vor (blau), nach (rot) UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ); b) berechnete UV-Spektren von *trans*-(P)-**3c** (blau) und *trans*-(M)-**3c** (grün); c) berechnete UV-Spektren von *cis*-(P)-**3c** (rot) und *cis*-(M)-**3c** (grün).

Die CD-spektroskopischen Untersuchungen wurden durchgeführt, indem die mittels HPLC getrennten Isomere sofort vermessen wurden. Betrachtet man das experimentell ermittelte CD-Spektrum von *trans*-**3a** und vergleicht es mit den simulierten Spektren von *trans*-(P)-**3c** und *trans*-(M)-**3c**, ist nur eine



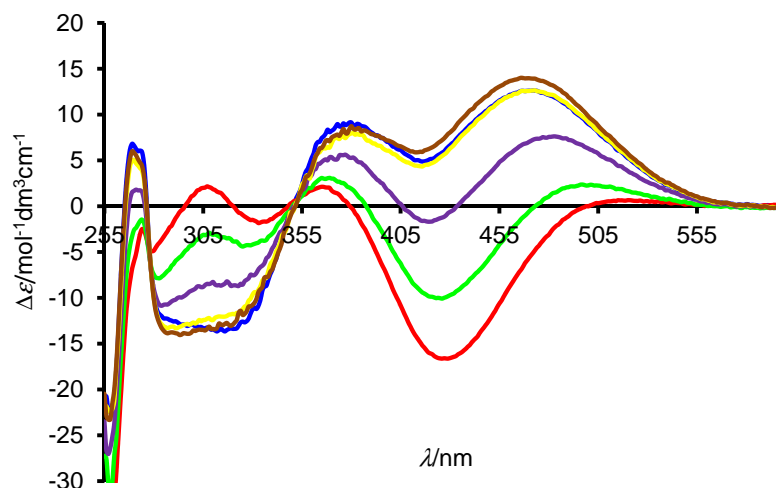
Übereinstimmung mit dem Spektrum des *P*-Konformers zu sehen (Abbildung 4.23). Sowohl das Spektrum von *trans*-**3a** als auch das von *trans*-(*P*)-**3c** weisen einen positiven Cotton-Effekt des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei ca. 455 nm auf. Im Spektrum von *trans*-(*M*)-**3c** findet man bei der gleichen Wellenlänge einen negativen Cotton-Effekt. Gleiches gilt auch für die Spektren der *cis*-Isomere, das experimentell ermittelte von **3a** kann nur mit dem simulierten Spektrum des *P*-Konformers in Einklang gebracht werden. Die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande weist bei beiden Spektren einen stark negativen Cotton-Effekt auf, während im Spektrum von *cis*-(*M*)-**3c** ein positiver Cotton-Effekt zu sehen ist.



**Abbildung 4.23:** a) Ermittelte CD-Spektren des Azoschalters **3a**; links: *trans*-**3a** (Peak bei 5.7 min, MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2); rechts: *cis*-**3a** (Peak bei 4.2 min, MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2); b) berechnete CD-Spektren; links: *trans*-(*P*)-**3c** (blau), *trans*-(*M*)-**3c** (grün); rechts: *cis*-(*P*)-**3c** (rot), *cis*-(*M*)-**3c** (gelb).

Wie oben schon beschrieben, ist es möglich die Rückisomerisierung durch Erwärmung auf 70 °C durchzuführen (Abbildung 4.24). Damit erhält man innerhalb weniger Minuten das Ausgangsspektrum zurück. Der Schaltprozess, der nachweislich gelenkt und gerichtet von *trans*-(*P*)-**3a** nach *cis*-(*P*)-**3a** und zurück verläuft, lässt sich nahezu beliebig oft wiederholen. Erfolgt die Einstrahlung von UV-Licht mit gleichzeitiger Erwärmung der Messlösung auf 70 °C, kommt es zu einem

ständigen, gerichtet und gelenkten Übergang von *trans*-(*P*)-**3a** nach *cis*-(*P*)-**3a** und zurück (stationärer Zustand). Das folglich ständige Zu- und Aufklappen der Phenylringe der Azoeinheit von **3a** kann mit einem stetigen Flügelschlag verglichen werden.

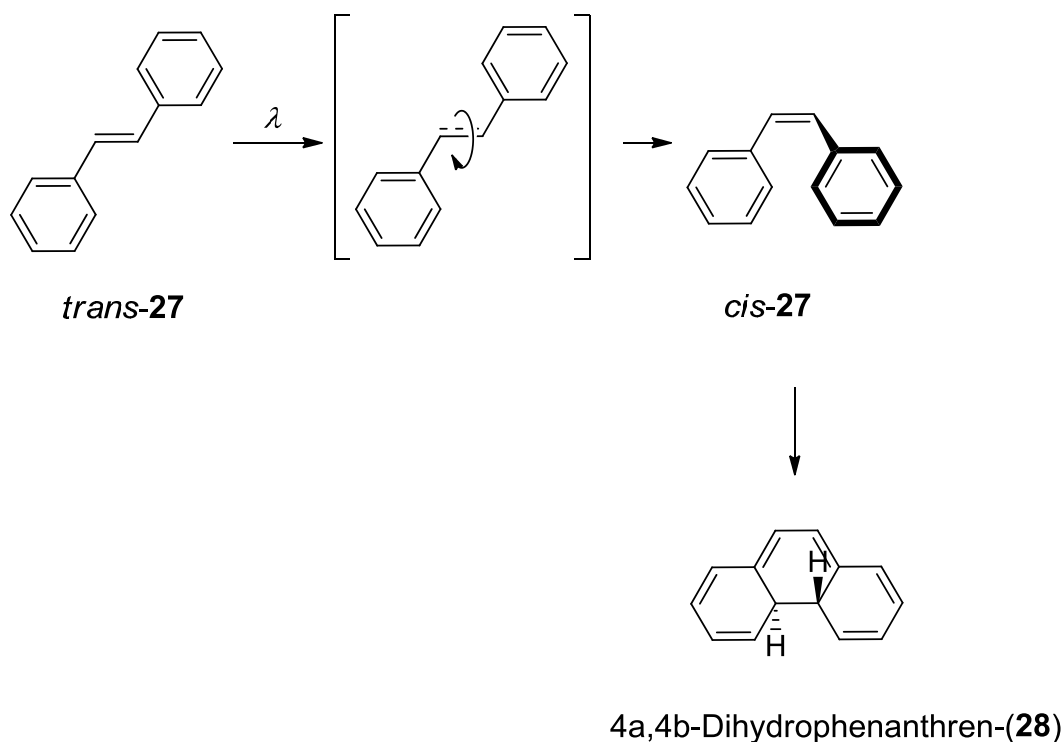


**Abbildung 4.24:** CD-Spektren des Azoschalters **3a** ( $c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril). Startmessung (blau); nach 5 min UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) bei  $20^\circ \text{C}$  (rot); nach 10 min bei  $70^\circ \text{C}$  (violett); nach insgesamt 20 min bei  $70^\circ \text{C}$  (gelb); nach insgesamt 30 min bei  $70^\circ \text{C}$  (braun); UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) bei  $70^\circ \text{C}$  (grün).

Es konnte somit nachweislich eine gelenkte *und* gerichtete Schaltung einer Azobenzoleinheit durch die Einbettung in ein chirales Gerüst gezeigt werden. Die Azosysteme **3a** und **3b** könnten in Zukunft als zentrale Schaltelemente in molekularen Motoren Anwendung finden und folglich die Anwendungsbreite von Azobenzol-Derivaten erheblich erweitern.

#### 4.1.6.3 Stilbensystem 4

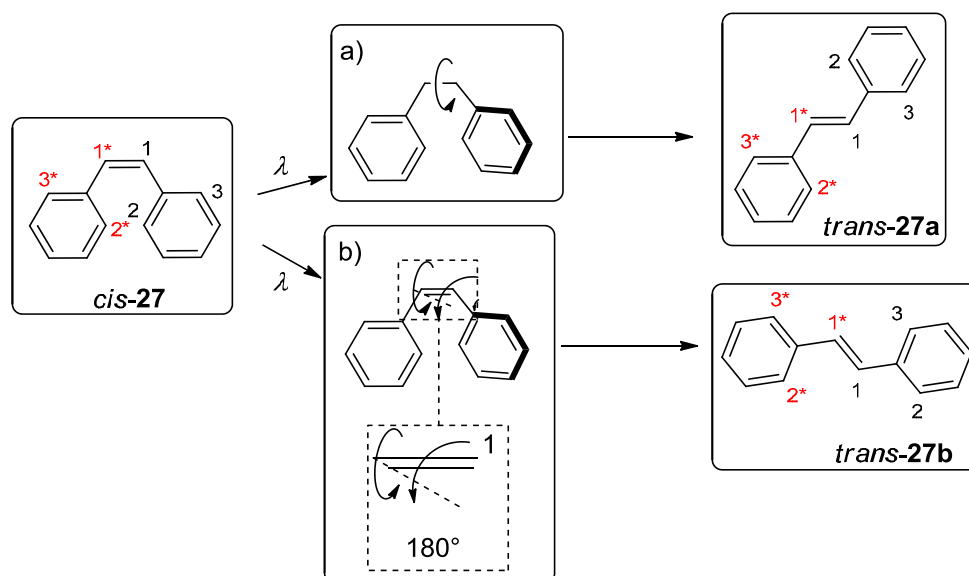
Ein weiteres Molekül, welches für seine photochromen Eigenschaften bekannt ist, ist das Stilben. Durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von  $254 \text{ nm}$  vollzieht es ebenfalls eine *trans*→*cis*-Isomerisierung. Im Gegensatz zum Azobenzol hat es keine  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Zusätzlich kann durch Photoanregung des *cis*-Stilbens das cyclische 4a,4b-Dihydrophenanthren gebildet werden.<sup>[39]</sup> Bei wasserlöslichen Stilbendendrimeren wurde auch eine „one-way“ *trans*→*cis* Isomerisierung beschrieben.<sup>[40]</sup>



**Schema 4.14:** Photoisomerisierung von Stilben **27**.<sup>[39]</sup>

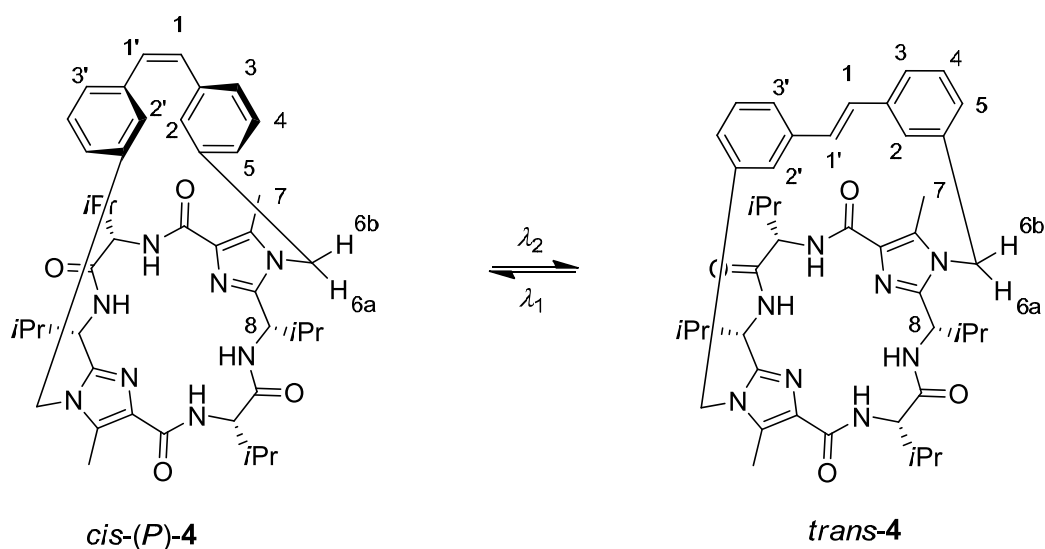
Der Isomerisierungsprozess ist konzentrations- und viskositätsabhängig.<sup>[41]</sup> Aufgrund dieser Nachteile gegenüber dem Azobenzol ist seine Anwendung als schaltbares Element limitiert. Der Isomerisierungsmechanismus des unsubstituierten Stilbens findet über Rotation (OBF: „one bond flip“) statt.

Für Stilbendendrimere wurde ab dem Jahre 2002 von der Notwendigkeit eines „volume-conserving“ Isomerisierungsmechanismus, auch bekannt als „Hula-Twist“ (HT), berichtet.<sup>[42]</sup> Bei diesem Mechanismus erfolgt eine Neuorientierung der aromatischen Atome in der Ebene, indem sich eine CH-Gruppe der C=C-Bindung aus der Ebene herausdreht. Rechnungen in der Gasphase bezüglich der *cis*→*trans*-Isomerisierung bestätigen, dass ein solcher Mechanismus auch bei dem unsubstituierten Stilben bevorzugt ablaufen könnte.<sup>[43]</sup>



**Schema 4.15:** *cis*→*trans*-Isomerisierung von Stilben **27**: a) „one-bond-flip“; b) „Hula-Twist“.<sup>[43]</sup>

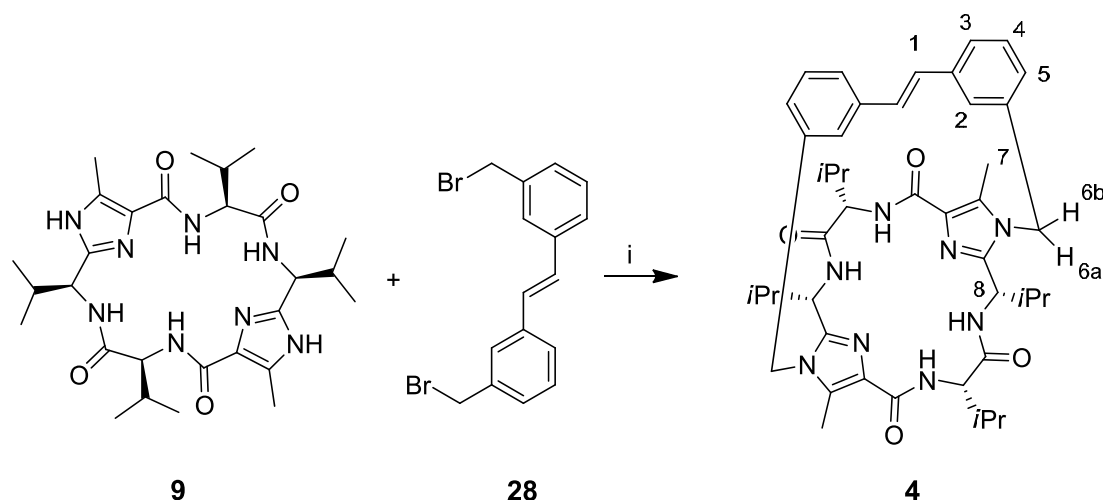
Anhand des Schemas 4.15 ist zu erkennen, dass bei einer Substitution der Aromaten zwei unterschiedliche Konformere bedingt durch den jeweiligen Prozess erhalten werden. Mit Hilfe der bekannten cyclopeptidischen Klammer, die bei den Azoverbindungen **1**, **2a** und **2b** einen unidirektionalen Schaltprozess ermöglicht hat, könnte man bei einer Stilbeneinheit indirekt den „Hula-Twist“-Mechanismus nachweisen. Es müsste eine Isomerisierung stattfinden, bei der die Positionen 2 und 2' im *trans*-Isomer *syn* zueinander stehen (Schemata 4.15 und 4.16).



**Schema 4.16:** *cis*→*trans*-Isomerisierung von Stilben **4**.

Die Synthese und die Untersuchung des Schaltprozesses eines Stilbenanalogon zu Verbindung **1** könnte es ermöglichen, mehr über den bevorzugten Mechanismus in Erfahrung zu bringen.

Die Stilbenbrücke **28** ist literaturbekannt und konnte anhand der vorgegebenen Durchführungen ohne Probleme hergestellt werden.<sup>[44]</sup> Um im letzten Syntheseschritt das Stilbensystem **4** herzustellen, erfolgt wieder die basenkatalysierte, nucleophile Substitution der Klammer **9** mit der Stilbenbrücke **28** (Schema 4.17).



**Schema 4.17:** Synthese des Stilbensystems **4**. i)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 3 h.

Dazu wurde die Stilbenbrücke mit der Valin-Klammer in Acetonitril unter Argonatmosphäre gelöst. Nach Zugabe der Base (Cäsiumcarbonat) wurde der Reaktionskolben sofort in ein heißes Ölbad getaucht. Nach dreistündiger Reaktionszeit war anhand der Dünnschichtchromatographie ein vollständiger Umsatz zu beobachten. Daraufhin folgten eine wässrige Aufarbeitung und eine säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes. Das Stilbensystem **4** wurde als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 37% isoliert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist die beiden charakteristischen diastereotopen Methylenprotonen  $\text{H}_{6a}$  und  $\text{H}_{6b}$  bei  $\delta = 5.34$  und  $4.95$  ppm auf. Weiterhin ist das aromatische Proton  $\text{H}_2$  bei  $\delta = 5.48$  ppm zu finden. Wie bei den anderen Systemen erfährt es aufgrund der Annäherung an den anisotropen Kegel des Imidazols eine Hochfeldverschiebung. Massenspektrometrisch kann dem gewünschten Produkt ein Signal für  $[\text{M} + \text{H}]^+$  mit  $m/z = 761.4553$  und ein Signal für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  mit  $m/z = 783.4373$  zugeordnet werden.

Um den Isomerisierungsmechanismus des Stilbensystems **4** mit dem des Azobenzolsystems **1** richtig vergleichen können, wurden zunächst die Strukturen von *trans*-**27**, *trans*-**4**, *cis*-(*P*)-**27**, *cis*-(*P*)-**4** und *cis*-(*M*)-**4** mittels B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-31G\* geometrieoptimiert. Bei Verbindung **27** handelt es sich um das unsubstituierte Stilben.

Die Tabelle 4.10 zeigt die Energiedifferenzen, Diederwinkel und berechneten Abstände zwischen ausgesuchten C-Atomen (Nummerierung siehe Schema 4.16).

**Tabelle 4.10:** Mittels B3LYP/6-31G\* berechnete Energiedifferenzen, Diederwinkel  $\theta_{C2-C1-C1'-C2'}$  und Abstände der Stilbenverbindungen *trans*-**27**, *trans*-**4**, *cis*-(*P*)-**27**, *cis*-(*P*)-**4** und *cis*-(*M*)-**4**; die bevorzugten Isomere sind blau markiert und das destabilisierte grau.

Isomer	$\Delta E$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\theta$ [°]	C2-C2' [Å]	C5-C5' [Å]
<i>trans</i> - <b>27</b>	0.0	180	5.33	9.49
<i>cis</i> -( <i>P</i> )- <b>27</b>	21.0	38	4.53	7.25
<i>trans</i> - <b>4</b>	0.0	138	5.14	9.04
<i>cis</i> -( <i>P</i> )- <b>4</b>	21.6	67	4.06	6.59
<i>cis</i> -( <i>M</i> )- <b>4</b>	78.8	-24	3.52	8.05

Die Berechnungen zeigen, dass die Energieunterschiede der *trans*-Isomere von **27** und **4** zu den *cis*-*P*-Isomeren **27** und **4** nur um 0.6 kJmol<sup>-1</sup> abweichen. Für die Werte der berechneten Diederwinkel gilt dasselbe. Also könnte auch hier wie bei Verbindung **1** ein Isomerisierungsprozess zwischen *trans*-**4** und *cis*-(*P*)-**4** stattfinden. Die berechneten Abstände von C2-C2' und C5-C5' zeigen auch, dass die Amplitudenänderung durch die Klammer möglich sein sollte. Das *cis*-*M*-Isomer ist gegenüber *cis*-(*P*)-**4** um ca. 57 kJmol<sup>-1</sup> destabilisiert. Allerdings sind die Gesamtenergiebeträge nicht so hoch wie im Fall der Azoverbindung **1** (für *cis*-(*P*)-**1**: 57.7 kJmol<sup>-1</sup>; für *cis*-(*M*)-**1**: 148.2 kJmol<sup>-1</sup>). Aufgrund der Destabilisierung von *cis*-(*M*)-**4** sollte unter Standardbedingungen nur das *cis*-(*P*)-**4** vorliegen.

Mittels NOESY-Messungen konnten die Abstände für das synthetisierte *trans*-Isomer bestimmt und mit den berechneten verglichen werden. Tabelle 4.11 listet diese Abstände auf. Wie bei Verbindung **1** stimmen auch bei dem Stilbensystem **4** die Abstände zwischen den jeweiligen Protonen gut überein.

**Tabelle 4.11:** Experimentell ermittelte (NOESY) und berechnete (DFT) Abstände von *trans*-4 in Å.

Protonen	<i>trans</i> -4	
	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]
H6a - H5	3.18	3.17
H6b - H5	2.47	2.48
H6b - H7	2.32	2.62
H2 - H7	3.57	3.35
H6a - H6b	1.75 <sup>[a]</sup>	1.75

[a] Referenzabstand.

Um <sup>1</sup>H-NMR- und NOESY-Spektren des *cis*-Isomers aufnehmen zu können, musste die NMR-Probe von *trans*-4 (*trans/cis*-Verhältnis von 97/3) mit Hilfe eines Rayonet Reaktors mit einer Wellenlänge von 254 nm, aufgrund der hohen Konzentration (10 mg/ 0.6 mL), bis zu acht Stunden bestrahlt werden. Allerdings erschwerte die Überlagerung einiger Signale im NMR-Spektrum sowohl die Zuordnung, als auch die Abstandsbestimmung. Deshalb wurde das Isomerengemisch einrotiert und mittels Säulenchromatographie wurde versucht die beiden Isomere voneinander zu trennen. Am Ende lag ein *trans/cis*-Verhältnis von 60/40 vor, mit dem eine Auswertung möglich war. Als Referenz wurde der Abstand der Protonen H6a und H6b mit 1.75 Å gewählt.

**Tabelle 4.12:** Experimentell ermittelte (NOESY) und berechnete (DFT) Abstände von *cis*-4 in Å (übereinstimmende Abstände sind blau markiert, abweichende grau).

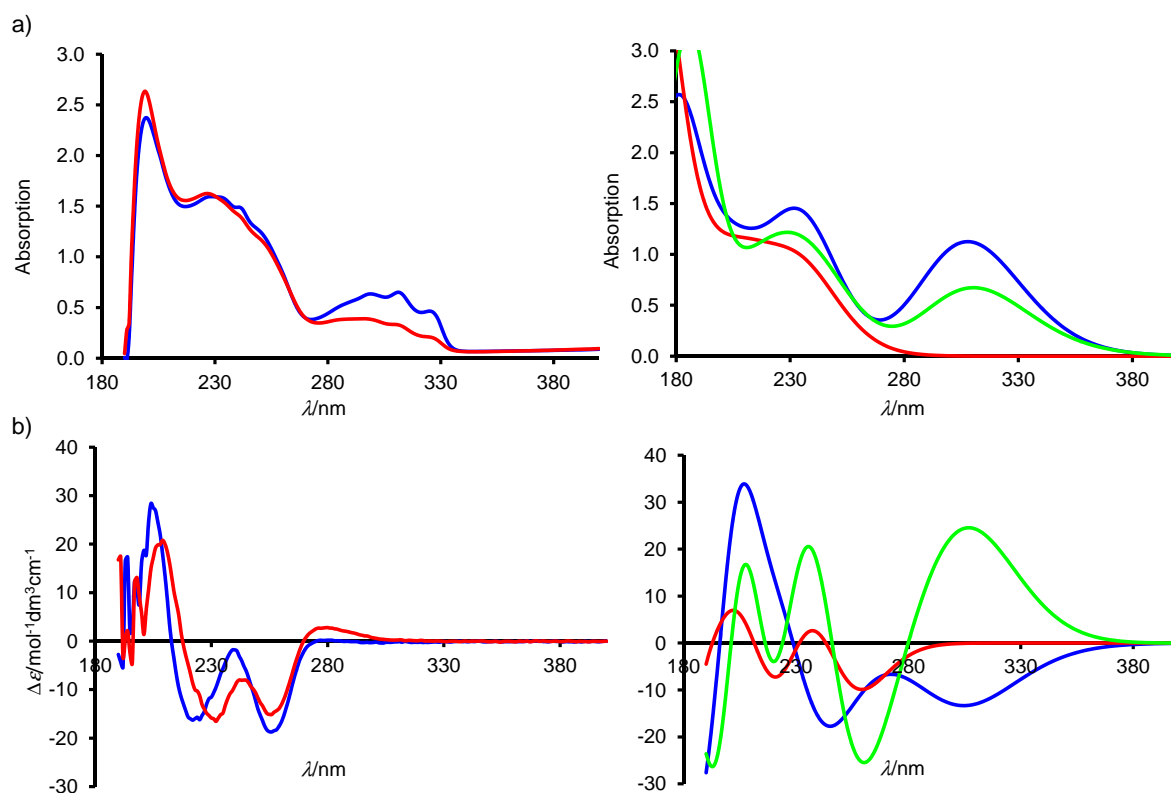
Protonen	<i>cis</i> -4	<i>cis</i> -( <i>P</i> )-4	<i>cis</i> -( <i>M</i> )-4
	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]	
H6a - H5	2.50	2.50	2.49
H6b - H5	-	3.72	3.72
H6b - H2	2.44	2.50	2.43
H6b - H7	2.26	2.24	3.69
H2 - H7	2.88	2.81	2.05
H2 - H1	3.23	3.33	3.83
H5 - H8	2.43	2.53	4.29
H4 - H7*	3.38	3.46	3.86
H3 - H2*	3.58	3.45	4.99
H6a - H6b	1.75 <sup>[a]</sup>	1.75	1.75

[a] Referenzabstand.

Der Vergleich der Abstände beweist, dass das *cis*-Isomer als *P*-Konformer vorliegt und somit für das Stilbensystem der gleiche unidirektionale Schaltprozess wie bei Schalter 1 stattfindet. Diese Tatsache ist ein indirekter Nachweis für den „Hula-Twist“ als Isomerisierungsprozess. Würde die Stilbeneinheit ausschließlich über eine

Rotation eine Isomerisierung vollziehen, dürfte es sich bei dem experimentell ermittelten *cis*-Isomer nicht um das *P*-Konformer handeln. Eine Rückisomerisierung hingegen konnte zu keiner Zeit im NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Weder die Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe, noch die Nutzung von Laserpulsen mit einer Wellenlänge von 355 nm brachte einen Erfolg. Die NMR-Probe wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln (z.B. *n*-Hexan, Methanol) verdünnt, bis zum Sieden erhitzt, wieder einrotiert und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Das *cis*-Stilben **4** ließ sich jedoch nicht wieder in das reine *trans*-Isomer überführen.

Neben den NMR-Experimenten wurden auch Photoisomerisierungsexperimente mittels CD- und UV-Messungen durchgeführt. Hier war es ebenfalls nicht möglich eine Rückisomerisierung in den hochverdünnten Lösungen nachzuweisen. Für die Messungen wurde eine Konzentration von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril und eine Küvettschichtdicke von 2 mm gewählt.

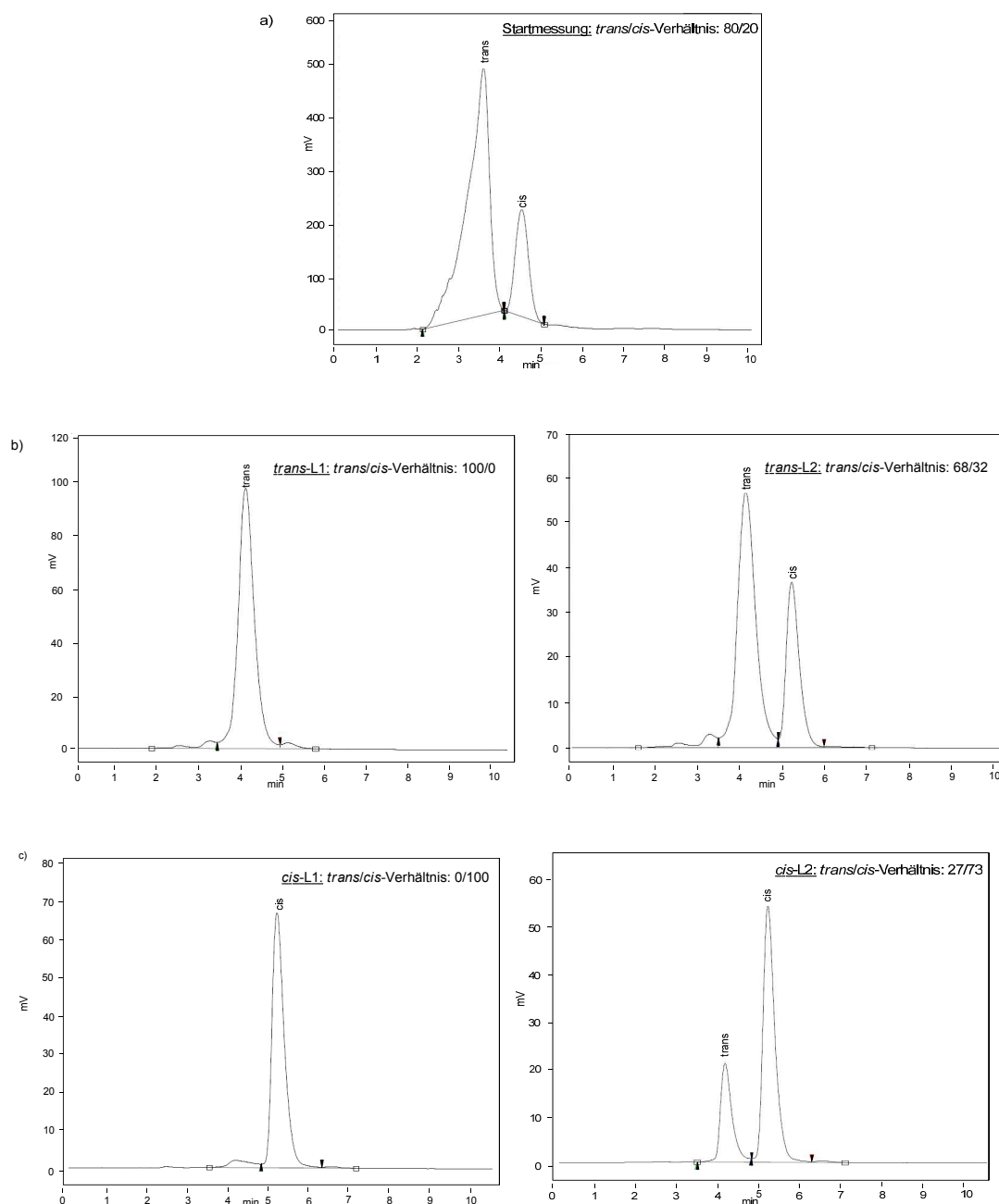


**Abbildung 4.25:** a) UV- und b) CD-Spektren des Stilbensystems **4** ( $c = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril) vor (blau), nach (rot) der UV-Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; 5 min) sowie berechnete Spektren von *trans*-**4** (blau), *cis*-(*P*)-**4** (rot) und *cis*-(*M*)-**4** (grün).



Anhand der Spektren ist zu erkennen, dass eine Isomerisierung stattfindet. Allerdings sind die Verringerungen der Absorptionsmaxima im UV-Spektrum für die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande nicht so stark, wie bei Verbindung **1** (siehe Abbildung 4.4) oder wie für das berechnete Spektrum von *cis*-(*P*)-**4**. Bei einem Vergleich der ermittelten Spektren mit den berechneten Spektren ist zu sagen, dass sie nicht so eindeutig übereinstimmen wie es bei dem Azoschalter **1** der Fall war. Die CD-Spektren der *trans*-Isomere stimmen annähernd überein. Der Kurvenverlauf des *cis*-Isomers von **4** weist nicht die anhand der simulierten Spektren zu erwartende hypsochrome Verschiebung zum *trans*-Spektrum auf. Das simulierte Spektrum von *cis*-(*M*)-**4** kann jedoch aufgrund folgender Punkte ausgeschlossen werden: Bei einer Wellenlänge von 196 nm und 259 nm weist es jeweils einen starken negativen Cotton-Effekt auf und bei 305 nm ist ein stark positiver Cotton-Effekt zu sehen. Diese Merkmale sind im ermittelten Spektrum nicht vorhanden. Damit und anhand der zuvor erhaltenen Ergebnisse mittels NOESY-Spektroskopie und unter Berücksichtigung der relativen Energien - das *cis*-(*M*)-**4** ist um 57.2 kJmol<sup>-1</sup> energiereicher als *cis*-(*P*)-**4** - muss es sich bei dem erhaltenen *cis*-Isomer um *cis*-(*P*)-**4** handeln.

Nun galt zu klären, warum keine Rückisomerisierung in den oben genannten Untersuchungen beobachtet werden konnte. Einen Hinweis darauf gibt das UV-Spektrum in Abbildung 4.25. In dem Wellenlängenbereich von 218 nm bis 270 nm gibt es sowohl für *trans*-**4** als auch für *cis*-**4** ein Absorptionsmaximum. Daher kann es möglich sein, dass durch die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm ein photostationärer Zustand erreicht wird, bei dem beide Isomere gleichzeitig angeregt werden. Ob dies zutrifft kann leicht mittels HPLC-Messungen geklärt werden. Zu Beginn wird die isolierte Verbindung in Methanol gelöst und auf die mit einem Methanol/Wasser-Gemisch eluierte HPLC-Säule aufgetragen. Beide im Chromatogramm erkennbaren Peaks können dem jeweiligen Isomer zugordnet werden, das *trans*/*cis*-Verhältnis beträgt 80/20 (Abbildung 4.26a). Danach wurden beide Isomere voneinander getrennt und 900 µL dieser aufgefangenen Lösungen (*trans*-L1 und *cis*-L1) sofort auf die HPLC aufgetragen (Abbildung 4.26b und 4.26c links). Es ist nur ein Peak für das jeweilige Isomer erkennbar. Der andere Teil der Lösung wurde mit einer Wellenlänge von 254 nm für 20 min bestrahlt und nochmals auf die HPLC aufgetragen (*trans*-L2 und *cis*-L2). In beiden Chromatogrammen sind wieder beide Peaks zu sehen.



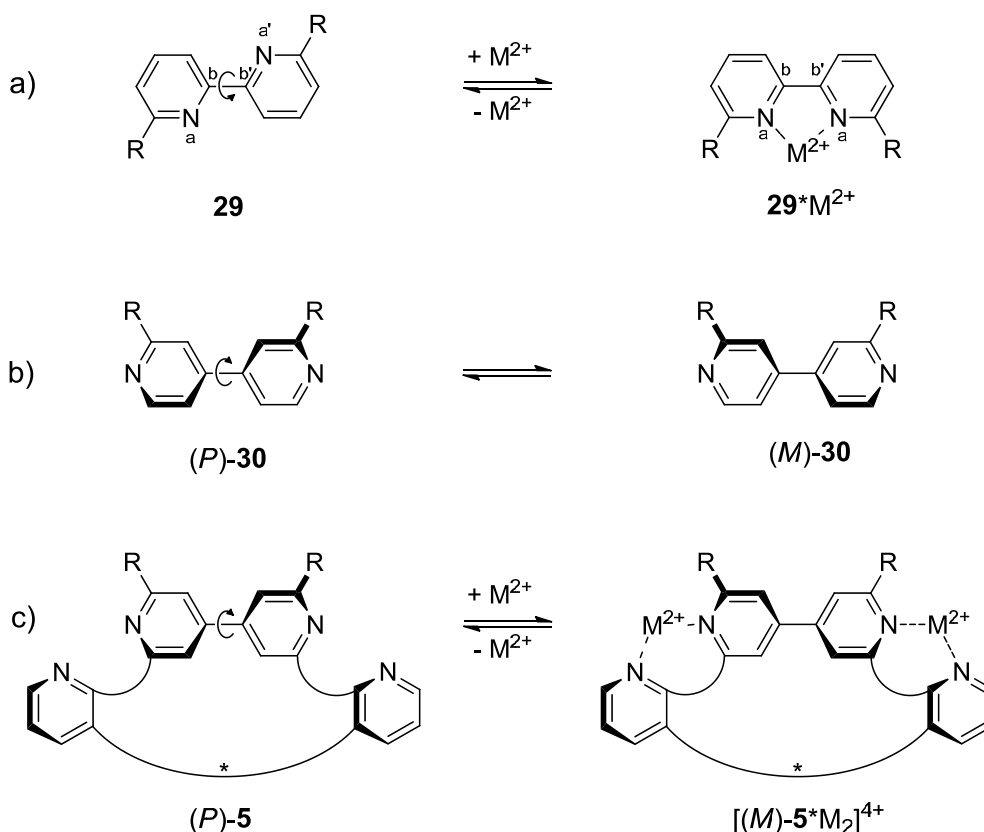
**Abbildung 4.26:** HPLC-Spektren (Nucleosil 100, C18, 5  $\mu$ m, 250 x 8 mm; *trans*-Peak bei 3.6 min; *cis*-Peak bei 4.5 min; MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10) des Stilbens **4**: a) Startmessung; b) *trans*-Isomer vor (rechts) und nach Bestrahlung (links; Wellenlänge  $\lambda$  = 254 nm); c) *cis*-Isomer vor (rechts) und nach Bestrahlung (links; Wellenlänge  $\lambda$  = 254 nm).

Somit ist der Beweis erbracht, dass eine Rückisomerisierung möglich ist. Allerdings kann ab einem gewissen *trans/cis*-Verhältnis keine Veränderung mehr beobachtet werden, weil beide Isomere gleichzeitig angeregt werden. Damit ist die Anwendung für Stilben auf jene Systeme beschränkt, bei denen nicht die Zustände relevant sind, sondern nur die Bewegung.

## 4.2 Bipyridinsysteme

### 4.2.1 Konzept der Bipyridinsysteme 5 und 6

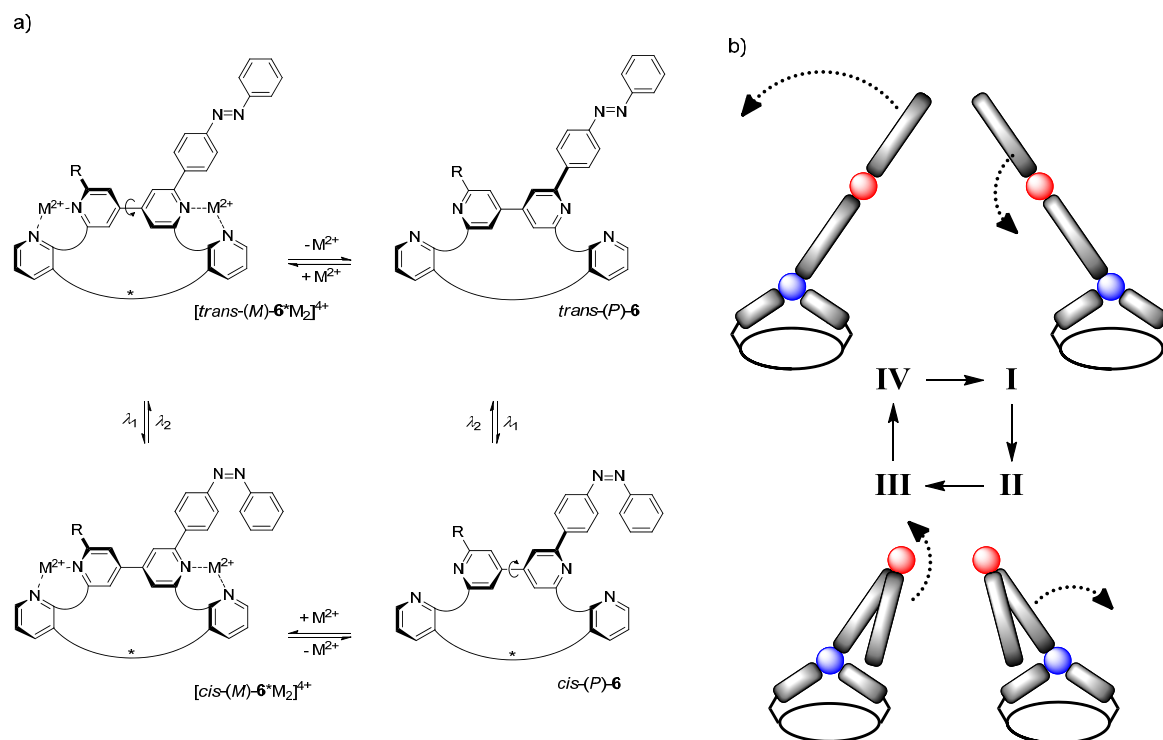
Neben den lichtinduzierten Schaltsystemen wie Azobenzol und Stilben gibt es auch Systeme, deren Schaltung Metallionen-induziert oder durch Änderung des  $pH$ -Wertes erfolgt.<sup>[18-20]</sup> Eine für diese Zwecke häufig eingesetzte schaltbare Einheit ist beispielsweise das 2,2'-Bipyridin (**29**). Es zeichnet sich durch eine hohe Bewegungsamplitude von etwa  $180^\circ$  bei einem nahezu quantitativen Umsatz aus. Unkomplexiert weist das 2,2'-Bipyridin einen  $N_a-C_b-C_{b'}-N_{a'}$ -Diederwinkel von  $180^\circ$  auf (Schema 4.18). Erfolgt die Zugabe zweiwertiger Metallionen, findet eine Koordination mit den beiden freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome statt. Dies bedingt eine Rotation um die  $C_b-C_{b'}$ -Bindung zwischen den beiden Pyridineinheiten und der  $N_a-C_b-C_{b'}-N_{a'}$ -Diederwinkel des gebildeten Komplexes beträgt ca.  $0^\circ$ . Um eine Rückschaltung zum Ausgangszustand zu ermöglichen, bedarf es der Zugabe eines stärkeren Komplexbildners, wie Cyclam. In Schema 4.18a ist so eine Schaltung für ein *ortho,ortho'*-substituiertes Bipyridin dargestellt. Allerdings sind 2,2'-Bipyridine in beiden Zuständen achiral. Eine intrinsische Chiralität weisen beispielsweise die isomeren 4,4'-Bipyridine (**30**) (Schema 4.18b) auf. Aufgrund der Tatsache, dass die beiden freien Elektronenpaare der Stickstoffe Metallionen nicht gleichzeitig an einem Metallzentrum koordinieren können, ist es schwierig sie als schaltbare Einheit einzusetzen. Mit Metallionen bilden sich Koordinationspolymere, deren Anordnungen sich sowohl durch eindimensionale Ketten als auch durch dreidimensionale Vernetzungen auszeichnen können.<sup>[45]</sup> Eine Kombination der intrinsischen Chiralität eines 4,4'-Bipyridins mit dem Schaltprinzip eines 2,2'-Bipyridins würde es vielleicht ermöglichen, einen Chiralitätsschalter zu entwickeln. Dieser könnte sogar als Grundeinheit für einen molekularen Schubmotor dienen.



**Schema 4.18:** a) Metallionen-induzierter Schaltprozess des 2,2'-Bipyridins **29**; b) Enantiomere des 4,4'-Bipyridins **30**; c) denkbarer Schaltprozess des Chiralitätsschalters **5** durch Kombination von **29** und **30**.

Das Prinzip des Chiralitätsschalters ist in Schema 4.18c abgebildet. Als zentrale Schalteinheit fungiert das 4,4'-Bipyridin **30**. Dieses ist über zwei Stickstoff-haltige Aromaten mit einem chiralen Cyclopeptid verlinkt. Die Stickstoff-haltigen Aromaten weisen eine bestimmte Konfiguration im Raum auf, welche durch das Chiralitätselement induziert wird. Die 4,4'-Bipyridineinheit nimmt bevorzugt die Konfiguration ein, bei der die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome der Schalteinheit (4,4'-Bipyridin) und des Linkers (Stickstoff-haltiger Aromat) aufgrund der repulsiven Wechselwirkung am weitesten voneinander entfernt sind (im Schema 4.18 das *P*-Konformer von **5**). Erfolgt eine Zugabe von Metallionen kommt es zu einer Koordination eines Metallions mit je zwei freien Elektronenpaaren der jeweiligen Einheit und somit zu einer Rotation um die C-C-Bindungsachse des 4,4'-Bipyridins. Unter diesen Umständen entsteht der *M*-konfigurierte Metallkomplex  $[(M)\text{-}5^*M_2]^{4+}$ . Es ist also möglich selektiv zwischen dem *P*- und dem *M*-Isomer zu schalten. Eine weitere wichtige Eigenschaft der chiralen Klammer ist, neben der Konfigurationsinduktion der Stickstoff-haltigen Aromaten im Raum, dass sie die

bidirektionale Rotation von einem Isomer in das andere verhindert. Sonst wäre eine Rotation im oder gegen den Uhrzeigersinn möglich. In Kombination mit einer zweiten Schalteinheit, wie beispielsweise dem bereits vorgestellten Azobenzol, wäre es möglich, einen Schubmotor zu entwickeln, der den Bewegungsablauf von Zilien imitiert, welche in der Natur allgegenwärtig sind und für den Transport von dem umgebenden Medium bzw. Partikeln genutzt werden.<sup>[46]</sup> In Schema 4.19 ist das Prinzip dargestellt.



**Schema 4.19:** a) Schaltprozess des molekularen Schubmotors **6**; b) schematische Darstellung der vier Zustände (blaues Gelenk: 4,4'-Bipyridineinheit; rotes Gelenk: Azogruppe).

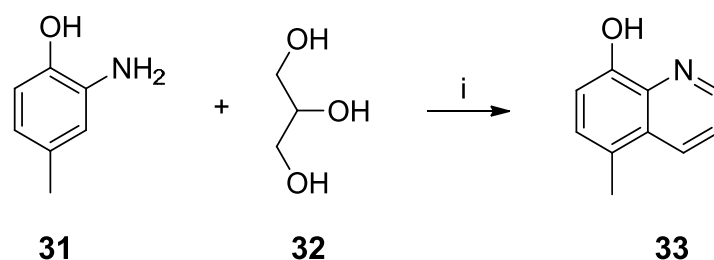
Die Azobenzoleinheit übernimmt bei diesem System die Funktion des Schubblattes. Die richtungsweisende Einheit ist die 4,4'-Bipyridinschalteinheit. Zu Beginn ist die 4,4'-Bipyridineinheit *P*-konfiguriert und die Azobenzoleinheit liegt in *trans*-Form vor, d.h. das Schubblatt ist in diesem Zustand **I** ausgeklappt. Wird das System UV-Licht ausgesetzt (Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm), findet eine *trans* $\rightarrow$ *cis*-Isomerisierung statt. Somit kommt es zum Einklappen des Schubblattes (Zustand **I** $\rightarrow$ **II**; *cis*-(P)-**6**). Durch Zugabe von Metallionen wird eine gerichtete Bewegung im Uhrzeigersinn um die C-C-Bindungsachse des 4,4'-Bipyridins vollzogen (Zustand **II** $\rightarrow$ **III**;  $[cis-(M)-\mathbf{6}^*M_2]^{4+}$ ). Die Rückisomerisierung der Azobenzoleinheit erfolgt mit sichtbarem Licht. Es kommt somit zu einem Ausklappen des Schubblattes (Zustand **IV**;  $[trans-(M)-\mathbf{6}^*M_2]^{4+}$ ). Indem

die Metallionen durch einen anderen starken Komplexbildner gebunden werden, wird der sogenannte Kraftschlag des Schubblattes ausgelöst und das System kehrt zum Ausgangszustand **I** zurück. Betrachtet man die gestrichelten Pfeile in Schema 4.19b erkennt man, dass es in Summe zu einer Schubbewegung kommt. Beide Rotationsbewegungen laufen unidirektional ab, aufgrund dessen bewegen sich mehr umgebende Teilchen im Kraftschlag (**IV**→**I**), als beim Erholungsschlag (**II**→**III**).

#### 4.2.2 Synthese des Bipyridinsystems 5a

Für die Synthese des oben genannten Grundsystems wurde wie bei den Azobenzolsystemen, die chirale cyclopeptidische Klammer eingesetzt. Chinolin wurde für den Einsatz als Linker (Stickstoff-haltige Aromaten) vorgesehen. Ausgehend von 2-Amino-4-methylphenol (**31**) wird das Hydroxychinolin **33** in einer Skraupschen Chinolin-Synthese hergestellt. Die Bipyridinbrücke **38** muss über mehrere Syntheseschritte hergestellt werden (Schema 4.21). Zunächst wird das Bipyridin **35** in einer Palladium-katalysierten Indium-Kupplung aus 2,6-Dichlor-4-iodpyridin (**34**) hergestellt. Es erfolgt eine nucleophile Substitution, um das Tetrabromid **36** zu synthetisieren. In einer weiteren nucleophilen Substitution wird nun das Tetrabromid mit dem Hydroxychinolin **33** umgesetzt. Abschließend wird eine radikalische Bromierung durchgeführt, um die Bipyridinbrücke **38** zu erhalten. Im letzten Syntheseschritt des Bipyridinsystems **5a** wird die Klammer **9** in einer basenkatalysierten nucleophilen Substitution mit der Bipyridinbrücke **38** umgesetzt (Schema 4.22).

Die Darstellung des Hydroxychinolins **33** erfolgte, ausgehend von den Edukten 2-Amino-4-methylphenol (**31**) und Glycerin (**32**), in Gegenwart von Natriumnitrobenzolsulfonat in verdünnter Schwefelsäure bei 165 °C (Schema 4.20). Nach fünfstündiger Reaktionszeit wurde die Suspension neutralisiert und das Produkt als brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 59% isoliert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist die erwarteten Signale im aromatischen Bereich sowie das Singulett der Methylgruppe bei  $\delta = 2.59$  ppm auf.

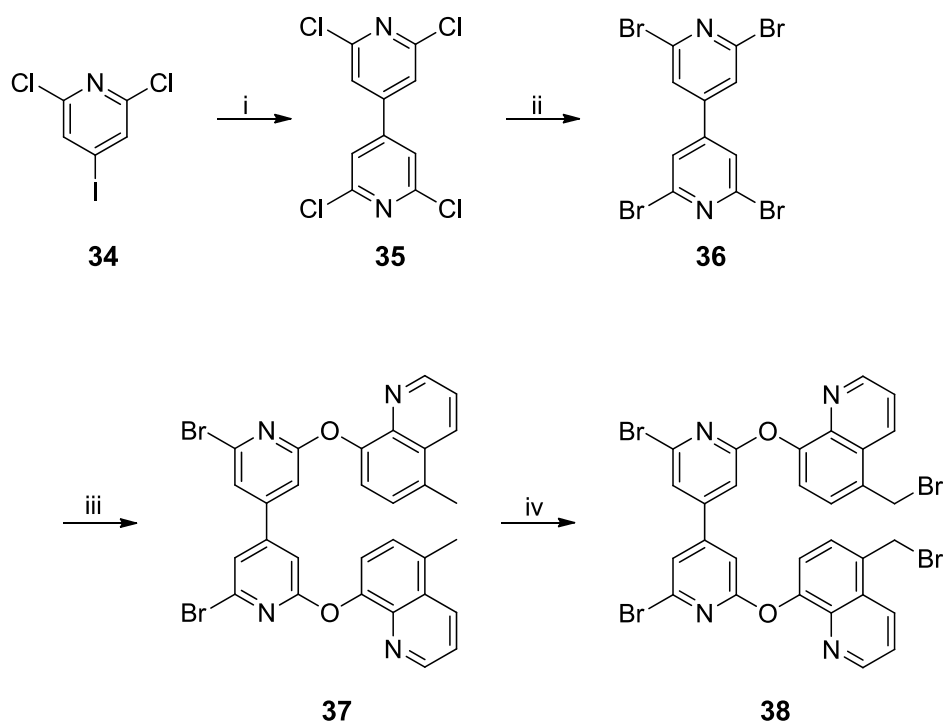


**Schema 4.20:** Synthese des Chinolin-Linkers **33**. i)  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ , 165 °C, 5 h.

Für die Synthese des Tetrabromids **36** wurde zunächst 2,6-Dichlor-4-iodpyridin (**34**) mittels Indium, Lithiumchlorid und Palladiumacetat in 1-Methyl-2-pyrrolidon zu 2,2',6,6'-Tetrachlor-4,4'-bipyridin (**35**) gekuppelt. Die Durchführung erfolgte in einer Reaktionskappe unter Argon bei 100 °C. Nach sechs Stunden wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Danach wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt und das Produkt mit einer Ausbeute von 57% als weißer Feststoff isoliert. Massenspektrometrisch konnte ein Signal für  $[\text{M} + \text{H}]^+$  mit  $m/z = 294.9125$  dem Produkt zugeordnet werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 7.45$  ppm für die vier aromatischen Protonen zusehen.

Im nächsten Schritt erfolgte ein Chlor/Brom-Austausch, indem das Tetrachlorid **35** unter Rückfluss in einem Bromwasserstoff/Essigsäure-Gemisch über Nacht gerührt wurde. Das Produkt wurde mit Diethylether aufgereinigt, die Ausbeute betrug 90%. Das Massenspektrum weist einen Produktpeak für  $[\text{M} - \text{H}]^-$  mit  $m/z = 470.6989$  auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine signifikante Verschiebung des Aromatensignals um 0.17 ppm auf  $\delta = 7.62$  ppm im Vergleich zum Edukt.

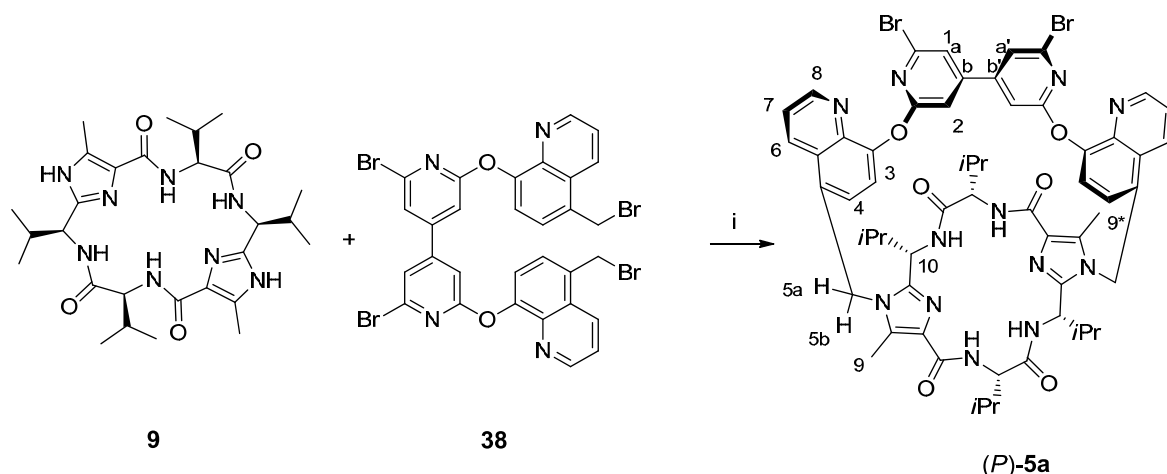
Schließlich wurden das Tetrabrombipyridin **36** und das Hydroxychinolin **33** in einer nucleophilen, aromatischen Substitution mit Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid zu der Bipyridinverbindung **37** umgesetzt. Nach vierstündigem Erhitzen bei 120 °C, wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 54% isoliert werden. Massenspektrometrisch konnten zwei Signale für  $[\text{M} + \text{H}]^+$   $m/z = 629.0009$  und für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$   $m/z = 650.9833$  nachgewiesen werden. Weiterhin weist auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die zu erwartenden spezifischen Aufspaltungsmuster des Produkts im aromatischen Bereich auf. Für die Methylgruppe findet sich ein Signal bei  $\delta = 2.72$  ppm.



**Schema 4.21:** Synthese der Bipyridinbrücke **38**. i)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , In, LiCl,  $\text{NMP}_{\text{abs}}$ , 100 °C, 6 h; ii) HBr in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 125 °C, 18 h; iii) **33**, NaH,  $\text{DMSO}_{\text{abs}}$ , 120 °C, 4 h; iv) NBS, AIBN,  $\text{CCl}_4$ , 90 °C, 6 h.

Um die Bipyridinbrücke **38** herzustellen, musste noch eine Wohl-Ziegler-Bromierung von 2,2'-Dibrom-6,6'-dichinolin-4,4'-bipyridin **37** durchgeführt werden. Dazu wurde die Verbindung **37** in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, *N*-Bromsuccinimid und Azobis-*iso*-butyronitril darin suspendiert und das gewünschte Produkt konnte nach beendeter Reaktion und säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert werden. Dieser Syntheseschritt stellte sich als schwierig heraus. Die Isolierung der Bipyridinbrücke **38** gelang nur wenige Male. Die Methylgruppe am Aromaten kann leicht zweifach radikalisch bromiert werden und damit entsteht ein unerwünschtes Nebenprodukt, welches sich wiederum von dem einfach bromierten Produkt schlecht trennen lässt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt das Signal der Methylengruppe bei  $\delta = 4.96$  ppm, der Peak der Methylgruppe bei  $\delta = 2.72$  ppm war nicht länger zu beobachten. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 67% als gelblicher Feststoff isoliert werden.





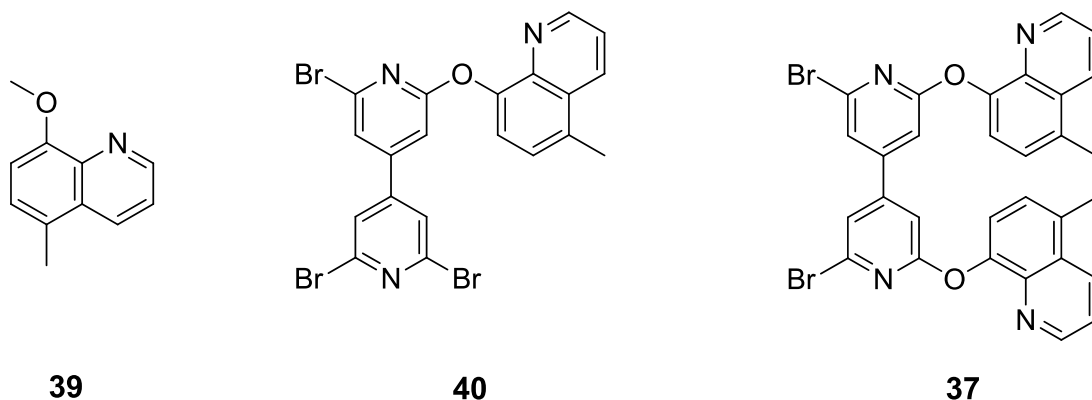
**Schema 4.22:** Synthese des Bipyridinsystems **5a**. i)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 3 h.

Im letzten Schritt erfolgte die nucleophile Substitution der Bipyridinbrücke **38** mit der cyclopeptidischen Klammer **9**. Dazu wurden die beiden Edukte unter Argonatmosphäre mit Cäsiumcarbonat in Acetonitril unter Rückfluss umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt. Somit konnte ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 18% isoliert werden. Der Nachweis für das gewünschte Produkt **5a** konnte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und massenspektrometrisch erhalten werden. Für  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  wurde ein Signal für  $m/z = 1203.3015$  gefunden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann das gewünschte Produkt anhand der Signale der diastereotopen Protonen H5a und H5b (Nummerierung siehe Schema 4.22) bei  $\delta = 5.63$  und  $5.45$  ppm nachgewiesen werden. Weiterhin weist ein aromatisches Protonensignal H2 eine so starke Hochfeldverschiebung auf, dass es in den Bereich der Signale der diastereotopen Protonen bei  $\delta = 6.39$  ppm fällt. Diese Verschiebung ist der Beweis für die Überbrückung. Das aromatische Proton nähert sich der diamagnetischen Anisotropie der Chinolineinheit an und dadurch erfährt sein Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung.

### 4.2.3 Metallionen-induzierte Schaltung der Referenzsysteme 39, 40 und 37

Bevor das System **5a** auf seine Metallionen-induzierte Schaltung untersucht werden konnte, musste zunächst bewiesen werden, dass die vorgeschlagene Schaltung (Kapitel 4.2.1) wirklich stattfindet.

Aufgrund dessen wurden zunächst UV-Messungen an den Referenzsubstanzen **39**, **40** und **37** durchgeführt.



**Abbildung 4.27:** Referenzsubstanzen **39**, **40** und **37**.

Die UV-Messungen der jeweiligen Referenzsubstanz erfolgten mit den Konzentrationen  $2 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  und  $2 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  in Dichlormethan. Die beiden verschiedenen Konzentrationen wurden verwendet, um die jeweilige Bande der Bipyridin- und der Chinolineinheit und ihre Änderung hervorzuheben. In der Literatur sind den Hydroxychinolinverbindungen zwei Absorptionsbanden für  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zugeordnet. Die Maxima liegen zwischen 225-230 und 270-330 nm. Bei Bipyridinen liegen die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden zwischen 225-250 und 250-300 nm.<sup>[47]</sup> Für die Titrationsen wurden die Metallsalze  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{OTf})$ , und  $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  in Acetonitril eingesetzt und die Zugabe der Metallsalzlösungen wurde in 0.25 Äquivalenzschritten durchgeführt. Das jeweilige UV-Spektrum wurde nach zweiminütigem Rühren aufgenommen. Nachdem eine Sättigung eintrat, also keine Veränderung des Spektrums mehr zu sehen war, konnte durch Überschusszugabe des Komplexbildners Cyclam eine Dekomplexierung und somit die Reversibilität der Schaltung nachgewiesen werden.

In der Tabelle 4.13 sind die zusammengefassten Messergebnisse der Titrationsen der Referenzsubstanzen aufgeführt. Die beiden Zustände der Referenzsysteme weisen unterschiedliche Absorptionsspektren auf. Liegen die Spektren übereinander und

kreuzen sich, wird jedes Spektrum einer beliebigen Mischung aus den zwei Zuständen den Punkt der Überschneidung durchlaufen. Dieser Punkt wird isosbestischer Punkt genannt<sup>[48]</sup> und ist mit  $\lambda_{iP}$  gekennzeichnet. Die Angabe  $\lambda_a$  gilt für Absorptionsmaxima, die zu Anfang vorliegen. Ein Absorptionsmaximum, das zum Ende der Titration auftritt, ist mit  $\lambda_e$  gekennzeichnet. Die Angabe  $\lambda_{nB}$  bedeutet, dass bei dieser Wellenlänge eine neue Bande im Spektrum auftritt. Die letzte Angabe ist Äq. und gibt an, wieviel Äquivalente der jeweiligen Metallionenlösung gebraucht wurden, um eine Sättigung zu erreichen.

**Tabelle 4.13:** Messergebnisse der Titrations von den Referenzsystemen **39**, **40** und **37** in Dichlormethan bei jeweiliger Zugabe der Metallsalzlösungen (Ag(OTf), Hg(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> und Zn(OTf)<sub>2</sub>).

<b>39</b>	<b>Ag (I)</b>	<b>Hg (II)</b>	<b>Zn (II)</b>
$\lambda_a$	243 nm    317 nm	243 nm    317 nm	243 nm    317 nm
$\lambda_e$	249 nm    324 nm	253 nm    349 nm	249 nm    335 nm
$\lambda_{nB}$	-	-	-
$\lambda_{iP}$	-	247 nm / 337 nm	-
Äq.	0.5 Äq.	1.25 Äq.	0.5 Äq.
<b>40</b>	<b>Ag (I)</b>	<b>Hg (II)</b>	<b>Zn (II)</b>
$\lambda_a$	230 nm    296 nm	229 nm    295 nm	229 nm    295 nm
$\lambda_e$	230 nm    296 nm	229 nm    295 nm	229 nm    295 nm
$\lambda_{nB}$	-	-    352 nm	251 nm    364 nm
$\lambda_{iP}$	-	234 nm / 285 nm / 311 nm	243 nm / 271 nm / 327 nm
Äq.	0.25 Äq.	> 2.0 Äq.	1.25 Äq.
<b>37</b>	<b>Ag (I)</b>	<b>Hg (II)</b>	<b>Zn (II)</b>
$\lambda_a$	230 nm    299 nm	230 nm    299 nm	230 nm    299 nm
$\lambda_e$	230 nm    299 nm	230 nm    299 nm	251 nm    299 nm
$\lambda_{nB}$	-	-    347 nm	-    366 nm
$\lambda_{iP}$	-	235 nm / 280 nm / 316 nm	240 nm / 270 nm / 319 nm
Äq.	0.25 Äq.	> 2.0 Äq.	2.5 Äq.

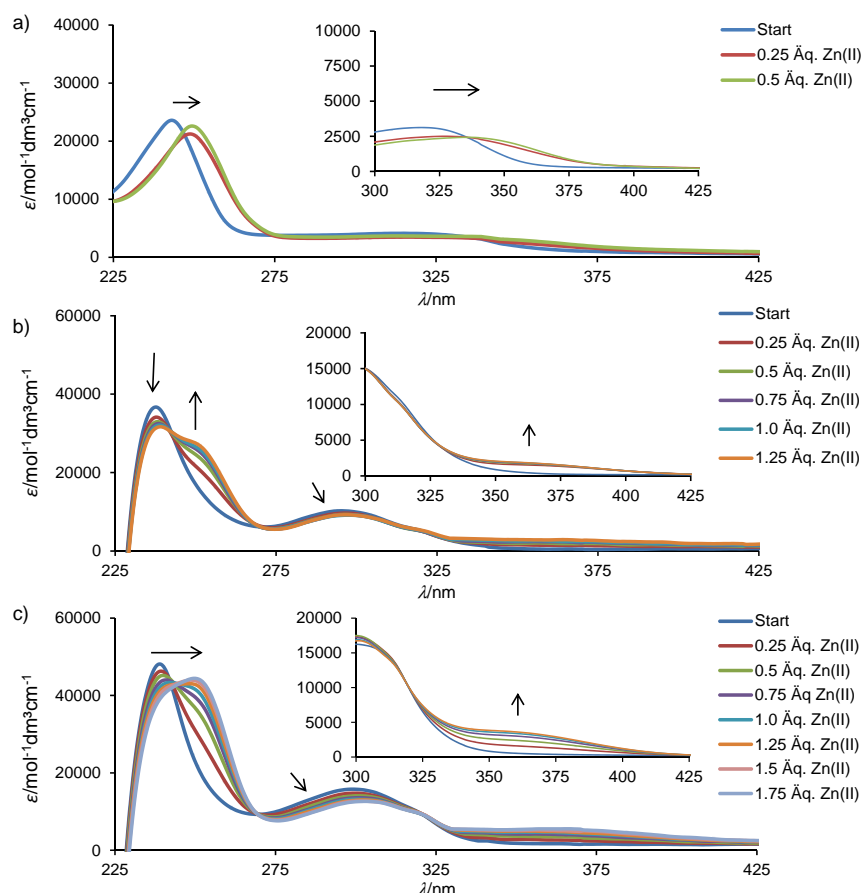
(-): nicht vorhanden.

Bei Betrachtung der Ergebnisse für das Methoxychinolin **39** fällt zunächst auf, dass die drei Titrations in der Verschiebung ihres ersten Absorptionsmaximums weitestgehend übereinstimmen. Das Absorptionsmaximum erfährt durch Ag<sup>+</sup>/Zn<sup>2+</sup>-Zugabe einen bathochromen Shift von 243 nm nach 249 nm, bei Hg<sup>2+</sup>-Zugabe wird dieses Maximum lediglich um weitere 4 nm verschoben. Das zweite Absorptionsmaximum bei 317 nm weist bei allen drei Messungen unterschiedliche

Verschiebungen auf. Mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen findet eine Verschiebung um 7 nm statt, bei den  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen um weitere 10 nm und die  $\text{Hg}^{2+}$ -Titration weist sogar zwei isosbestische Punkte auf. Eine weitere Auffälligkeit ist, dass für die  $\text{Hg}^{2+}$ -Titration 1.25 Äquivalente Metallionen hinzugegeben werden müssen, um eine Sättigung zu erreichen. Der Grund dafür liegt in den verschiedenen Koordinationen, die das jeweilige Metallion bevorzugt einnimmt.  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen gehen lineare Koordinationen ein, während  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen tetraedische Koordinationen vorziehen.

Die Referenzsubstanz **40** weist eine Bipyridin-Einheit auf, welche mit nur einer Chinolin-Einheit verethert ist. Durch Metallionenzugabe sollte mit dieser Verbindung der Nachweis erbracht werden, dass sowohl die Pyridin- als auch die Chinolineinheit an der Metallbindung beteiligt sind. Durch Zugabe von Silberionen erfährt das Absorptionsmaximum nach 0.25 Äquivalenten gar keine Änderung. Im Falle der Titration mit  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen erscheinen eine neue Bande bei 352 nm und drei isosbestische Punkte. Allerdings konnte keine Sättigung erreicht werden und damit ist die Komplexierung mit Quecksilber in Dichlormethan als Lösungsmittel nicht eindeutig genug. Für die  $\text{Zn}^{2+}$ -Titration zeigt sich ein ganz anderes Komplexierungsverhalten. Nach 1.25 Äquivalenten an Metallionen ist die Komplexierung abgeschlossen und es erscheinen zwei neue Banden bei 251 und bei 364 nm. Weiterhin gibt es drei isosbestische Punkte, die sich zwischen den Absorptionsmaxima des Anfangsspektrums und den neu erscheinenden Banden befinden. Jedoch ist festzustellen, dass die Absorptionsmaxima des Anfangsspektrums bis zum Ende der Titration erhalten bleiben.

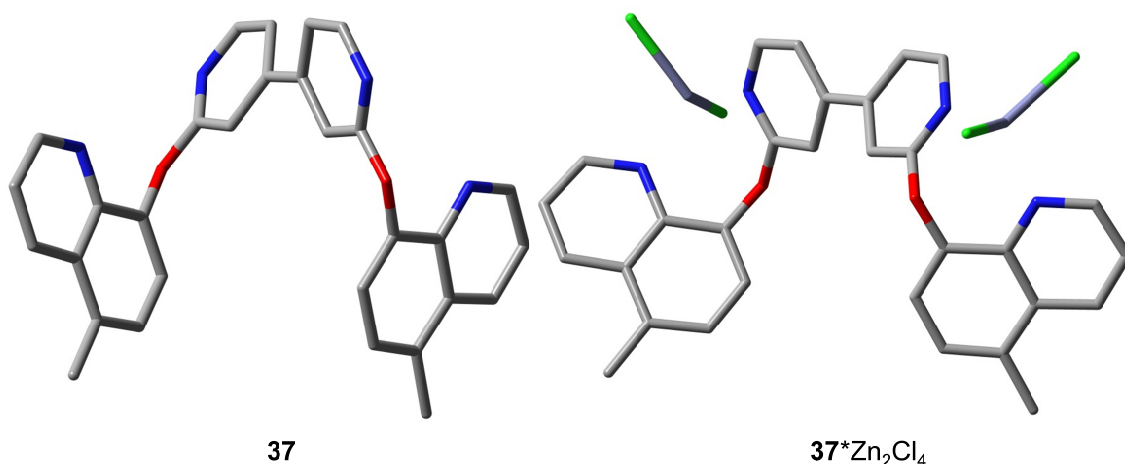
Für die Titrations der dritten Referenzsubstanz **37** sind die Ergebnisse mit  $\text{Ag}^+$ - und  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen ähnlich wie die des Referenzsystems **40**. Bei Betrachtung der Ergebnisse der  $\text{Zn}^{2+}$ -Titration fällt hingegen auf, dass sich die zuvor erwähnte neue Bande bei 251 nm nun in ein neues Absorptionsmaximum umgewandelt hat. Es werden 2.5 Äquivalente der Zinkionen benötigt, bis sich eine Sättigung eingestellt hat. Bei der Titration mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen hingegen nur 0.25 Äquivalente und für die Titration mit  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen tritt keine Sättigung ein. Das Metallion, das für den Schaltprozess am geeignetsten erscheint, ist somit das  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion, da hier ein Komplex mit zwei  $\text{M}^{2+}$  gebildet wird. Ein Vergleich der UV-Titrationsspektren für die Referenzsysteme **39**, **40** und **37** ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Die Zugabe von  $\text{Zn}^{2+}$ -Lösung erfolgte in 0.25 Äquivalenzschritten mit den Konzentrationen von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (großes Spektrum) und  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (kleiner Ausschnitt von 300-425 nm).



**Abbildung 4.28:** UV-Titration der Referenzsysteme mit  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ( $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (großes Spektrum);  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (kleiner Ausschnitt) in DCM): a) **39**; b) **40** und c) **37**.

Anhand dieser Spektren kann gezeigt werden, dass bei der Komplexbildung mit  $\text{Zn}^{2+}$  sowohl das Bipyridin- als auch das Chinolinsystem beteiligt sind. Der entscheidende Beweis ist die Abnahme der Bipyridinbande bei 295 nm der Spektren der Referenzsysteme **40** und **37**. Wäre die Bipyridineinheit nicht beteiligt, würde sich die Absorption mit der schrittweisen Zugabe der Zinksalzlösung kaum verändern. Weiterhin steigt die Chinolinbande mit gleicher Änderung an. Diese Komplexbildung erfolgt analog zu den Titrationen der literaturbekannten (DPA)substituierten Chinolin-Sensoren.<sup>[49]</sup>

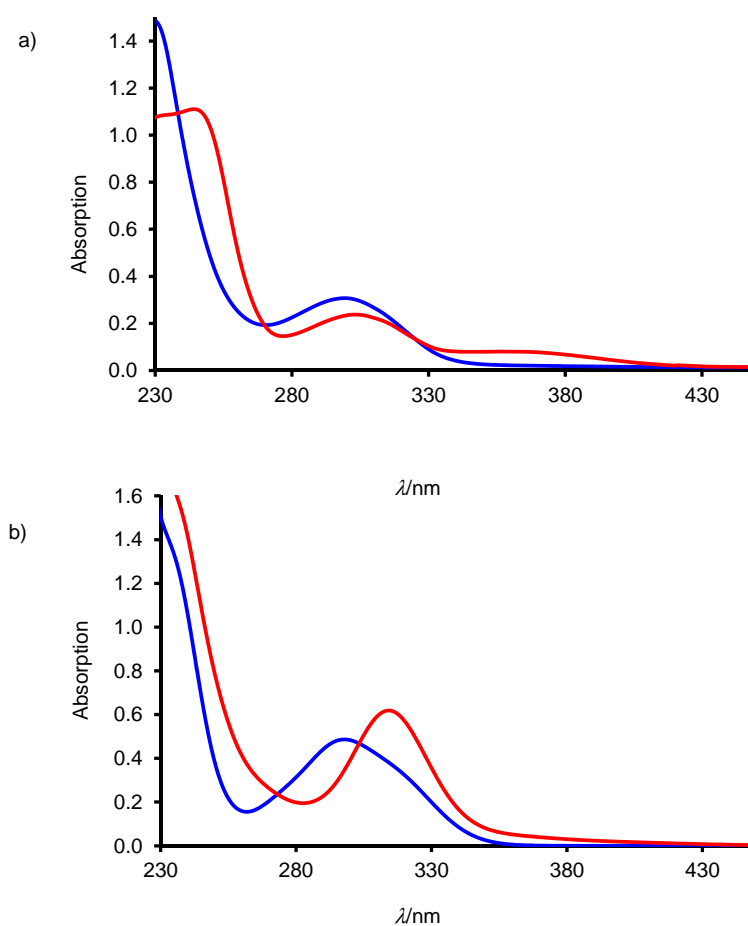
Zusätzlich wurden das Referenzsystem **37** und der Komplex  $\text{37} \cdot \text{Zn}_2\text{Cl}_4$  mittels B3LYP/6-31G\* geometrieoptimiert (Abbildung 4.29) und die entsprechenden UV-Spektren mittels TD-DFT-Rechnungen simuliert.



**Abbildung 4.29:** Molekülstrukturen des Bipyridinderivats **37** und des Komplexes **37\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>**. Übersichtshalber sind die H-Atome nicht gezeigt.

Die berechneten Strukturen bestätigen den erwünschten Schaltprozess. Im unkomplexierten Zustand weisen die Elektronenpaare der Stickstoffatome der Pyridin- und der Chinolin-Einheit voneinander weg, während sie im komplexierten Zustand durch Koordination mit dem Zinkchlorid sich zueinander orientieren.

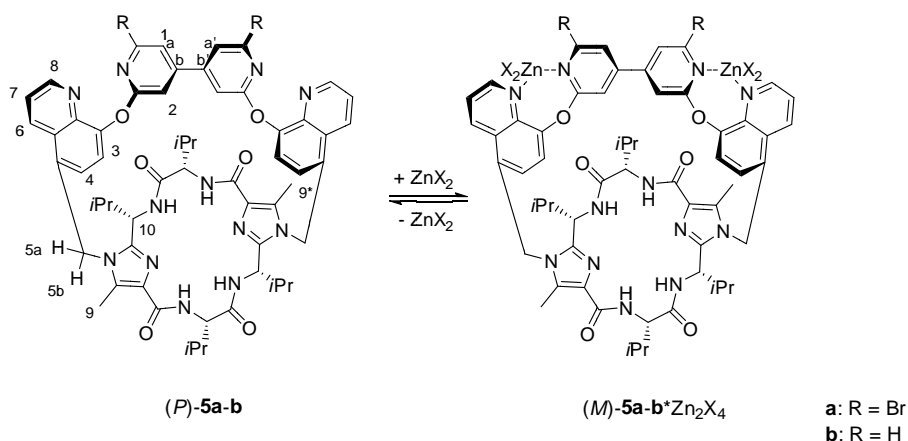
Anhand der UV-Spektren der Titration von **37** mit Zn(OTf)<sub>2</sub> in DCM kommt man zu dem Schluss, dass das Zinkion durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome der Bipyridin- und der Chinolin-Einheit koordiniert wird. Die gemessenen und gerechneten UV-Spektren der unkomplexierten Liganden **37** korrespondieren sehr gut miteinander (Abbildung 4.30). In beiden Spektren gibt es Absorptionsmaxima bei 230 nm und bei 299 nm. Das gemessene UV-Spektrum für den Zn-Komplex von **37** weist folgende Änderungen gegenüber dem unkomplexierten Liganden **37** auf: Die Absorptionsbande bei 230 nm ist um 21 nm bathochrom verschoben, die Bande bei 299 nm nimmt ab und es entsteht eine neue, relativ breite Bande bei 366 nm. Das simulierte UV-Spektrum des Komplexes von **37\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>** weist grundsätzlich die gleichen Verschiebungen auf (Abbildung 4.30). Die Abweichungen bezüglich des Intensität des Maximums und der Größe der Verschiebung gegenüber dem gemessenen Spektrum sind für Berechnungen von Metallkomplexen durchaus üblich.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 4.30:** a) Experimentelles UV-Spektrum des Bipyridinderivats **37** (blau) und des Zn-Komplexes von **37** (rot); b) simulierte UV-Spektren von **37** (blau) und des Komplexes **37**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (rot).

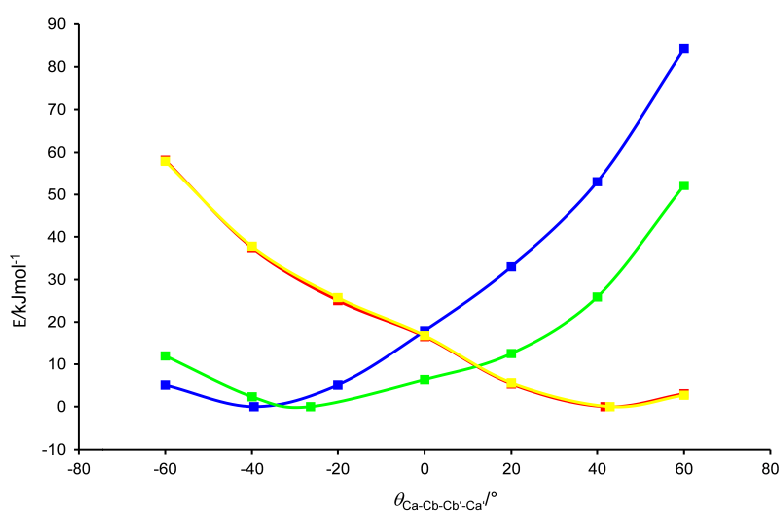
#### 4.2.4 Unidirektionale Schaltung und Strukturaufklärung der Bipyridinsysteme **5a** und **5b**

Um nachweisen zu können, dass sowohl die Systeme **5a** und **5b** als auch ihre jeweiligen Zn-Komplexe in nur einer Konformation vorliegen, wurden zunächst Rechnungen mittels B3LYP/6-31G\* durchgeführt.



**Schema 4.23:** Zn<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-induzierter unidirektionaler Schaltprozess der Bipyridinsysteme **5a** (R = Br) und **5b** (R = H).

In Abbildung 4.31 sind die Energieprofile der Systeme **5a** und **5b** sowie der dazugehörigen Metallkomplexe **5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und **5b**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (mit a: R = Br und b: R = H) in Abhängigkeit des Diederwinkel  $\theta_{\text{Ca-Cb-Cb'-Ca'}}$  gezeigt (Benennung siehe Schema 4.23).

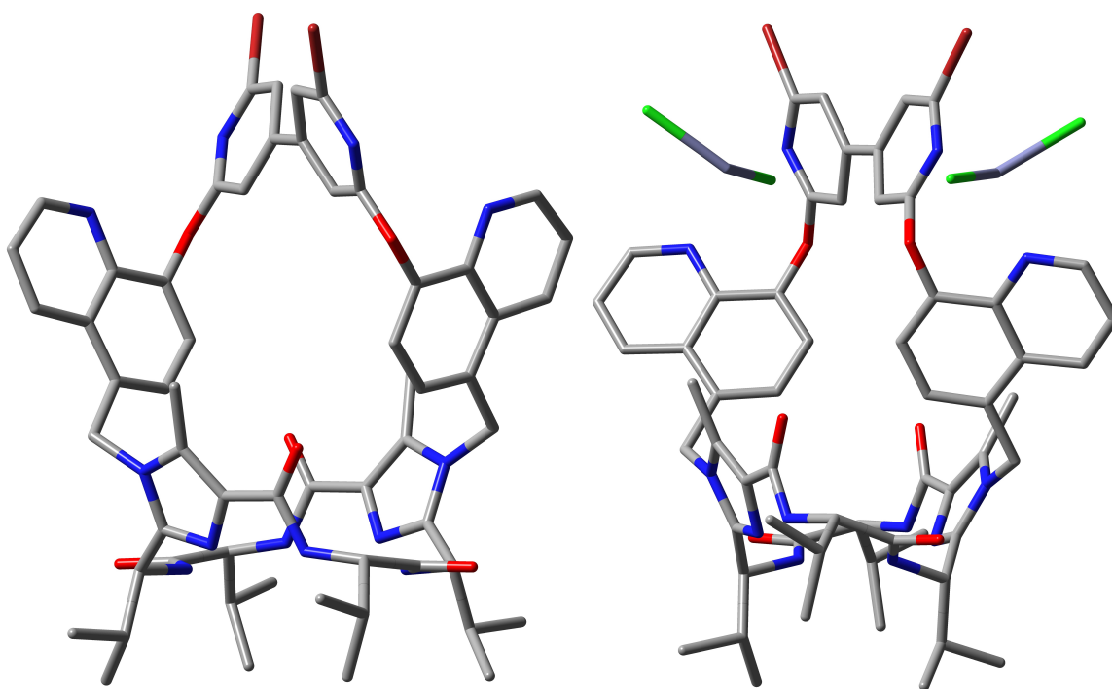


**Abbildung 4.31:** Energieprofile der Liganden **5a** (R = Br; gelb) und **5b** (R = H; rot) und ihrer Komplexe **5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (R = Br; grün) und **5b**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (R = H; blau) in Abhängigkeit vom Diederwinkel  $\theta_{\text{Ca-Cb-Cb'-Ca'}}$ .



Für die unkomplexierten Systeme ist jeweils ein Minimum zu sehen, für **5a** bei 43° und für **5b** bei 42°, somit liegen beide als *P*-Konformer vor. Auf der Potentialhyperfläche sind für die entsprechenden *M*-Isomere keine Minima zu finden. Bei einem Diederwinkel von -40° betragen die Energiewerte der *M*-Konformere beider Verbindungen ca. 38 kJmol<sup>-1</sup>. Laut Boltzmannverteilung würde bei Raumtemperatur damit ein Verhältnis von 1 zu 3\*10<sup>5</sup> zwischen dem *M*- und dem *P*-Konformer bestehen, wenn es sich in diesen Fällen um Minima handeln würde. Somit liegen die unkomplexierten Verbindungen **5a** und **5b** in Lösung als *P*-Konformere vor. Für die Komplexe **5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und **5b**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> lässt sich ein umgekehrter Kurvenverlauf erkennen. Die Minima liegen auf der Seite der *M*-Konformere, für **5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei einem Diederwinkel von -26° und für **5b**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> von -40°. Im Falle eines Diederwinkels von +40° (*P*-Konformere) weisen beide Komplexe hohe Werte auf der Potentialhyperfläche auf, was für eine deutliche Instabilität dieser Konformere spricht.

Anhand der geometrieoptimierten Molekülstrukturen von (*P*)-**5a** und von (*M*)-**5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> mittels B3LYP/6-31G\* (Abbildung 4.32) ist der erwünschte Schaltprozess deutlich zu erkennen. In (*P*)-**5a** zeigen die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome räumlich voneinander weg und im Komplex (*M*)-**5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> aufeinander zu. Anhand der Bromsubstituenten ist zu sehen, dass es mittels Metall-induzierter Schaltung von (*P*)-**5a** zu (*M*)-**5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> zu einer Inversion der Konfiguration mit gleichzeitiger unidirektionaler Rotation der C<sub>b</sub>-C<sub>b</sub>-Bindungsachse kommt (Nummerierung siehe Schema 4.23).



**Abbildung 4.32:** Mittels B3LYP/6-31G\* berechnete Molekülstrukturen von (*P*)-**5a** (links) und (*M*)-**5a**\*Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (rechts). Übersichtshalber sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt.

Für das Bipyridinsystem **5a** konnten H-H-Abstandsbestimmungen aus 2D-NOESY-Spektren durchgeführt und mit den berechneten Abständen von (*P*)-**5a** verglichen werden. Wichtig für die Untersuchungen sind die Abstände zwischen den Protonen, die in Schema 4.23 nummeriert sind.

**Tabelle 4.14:** Experimentell ermittelte (NOESY) und berechnete (DFT) Abstände von (*P*)-**5a** und (*M*)-**5a** in Å (übereinstimmende Abstände sind blau markiert, abweichende grau).

	<b>5a</b>	( <i>P</i> )- <b>5a</b>	( <i>M</i> )- <b>5a</b> <sup>[b]</sup>
Protonen	NOESY [Å]	DFT-Rechnung [Å]	DFT-Rechnung [Å]
H5a - H6	3.22	3.20	3.40
H5b - H9	2.68	2.51	2.71
H5b - H4	3.48	3.75	3.76
H6 - H7	2.46 <sup>[a]</sup>	2.46	2.46
H3 - H9*	2.75	3.25	3.36
H3 - H2	3.72	3.57	3.37
H4 - H9	3.44	3.82	3.77
H5a - H4	3.29	2.95	2.75
H3 - H4	2.45 <sup>[a]</sup>	2.45	2.45

[a] Referenzabstand.

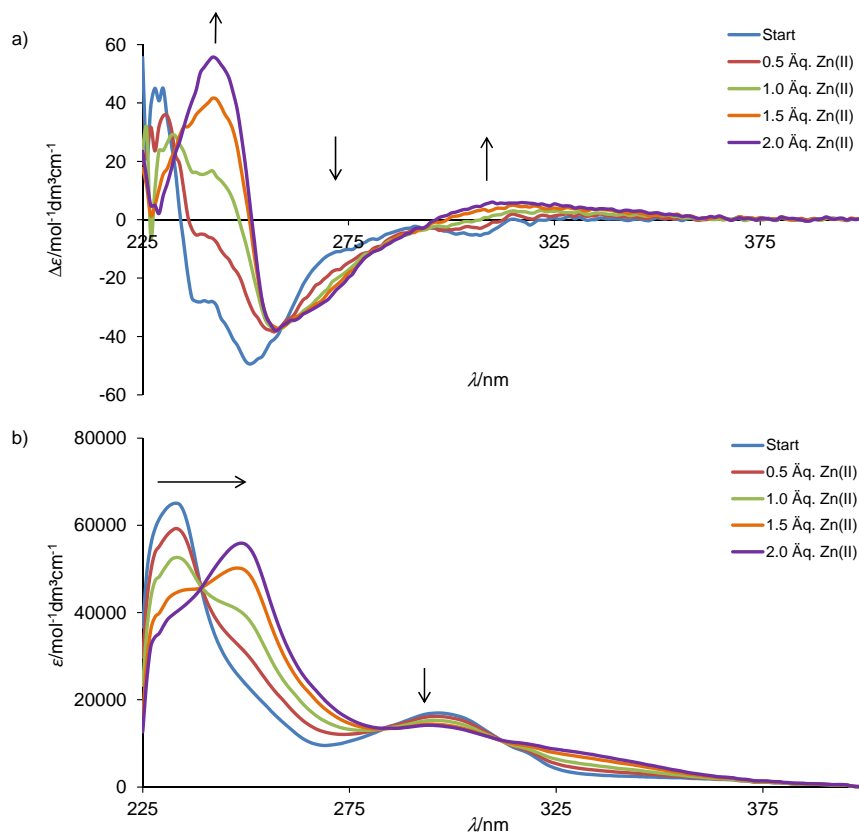
[b] gerechnete Konformation bei  $\theta = -40^\circ$ .

Bei einem Vergleich der Abstände fällt auf, dass die experimentell ermittelten in mehreren Werten mit denen des *P*-Konformers übereinstimmen. Die Abstandsbestimmung war allerdings nicht trivial, denn der sonst verwendete Referenzabstand zwischen den geminalen Protonen (hier H5a und H5b) konnte nicht verwendet werden. Dadurch mussten für beide Seiten des Chinolins zwei verschiedene Referenzabstände eingesetzt werden, sonst wäre der Fehler für eine Seite zu groß. Für die Abstände zwischen den Protonen, die auf der Seite der Imidazol-Methylgruppe liegen, wurde als Referenzabstand der Abstand zwischen H6 und H7 als 2.46 Å gewählt, für die Abstände auf der anderen Seite der Abstand zwischen H3 und H4 mit 2.45 Å. Drei Abstände sind besonders hervorzuheben. Der Abstand zwischen H3 und H2 bestimmt mit 3.72 Å und ermittelt mit einem Betrag von 3.57 Å für (*P*)-**5a** zeigt, dass die Bipyridineinheit wie vermutet vorliegt: Die freien Elektronenpaare der Pyridin- und der Chinolineinheit weisen voneinander weg. Der Abstand im Falle von (*M*)-**5a** ist mit 3.37 Å zu klein. Ebenso verhält es sich bei dem Abstand zwischen H5a und H4: Der experimentell ermittelte Wert beträgt 3.29 Å, für das *P*-Isomer wurde ein Abstand von 2.95 Å und für das *M*-Konformer ein Abstand von 2.75 Å berechnet. Weiterhin konnte für H3 und H9\* der gegenüberliegenden Seite ein Abstand von 2.75 Å bestimmt werden, was ebenfalls eher für das *P*-Konformer spricht.

CD-spektroskopische Untersuchungen dienten ebenfalls zum Nachweis der unidirektionalen Schaltung von **5a**. Für die Titration wurde eine Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan gewählt. Es erfolgte die Zugabe einer  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ -Lösung in Äquivalentschritten von 0.5. Nach jeder Zugabe wurde die Messlösung zunächst für zwei Minuten gerührt, bevor das CD- und das UV-Spektrum aufgenommen wurden. Abbildung 4.33 zeigt die Titration. Das UV-Spektrum der Verbindung **5a** weist denselben Verlauf auf wie das Spektrum der Verbindung **37**. Es findet eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 233 nm nach 249 nm statt, die von der Komplexierung herrührt. Weiterhin sinkt das Absorptionsmaximum bei 297 nm mit Zinkzugabe und gleichzeitig entsteht eine neue Bande bei 333 nm. Drei isosbestische Punkte liegen bei den Wellenlängen 239, 285 und 312 nm vor.

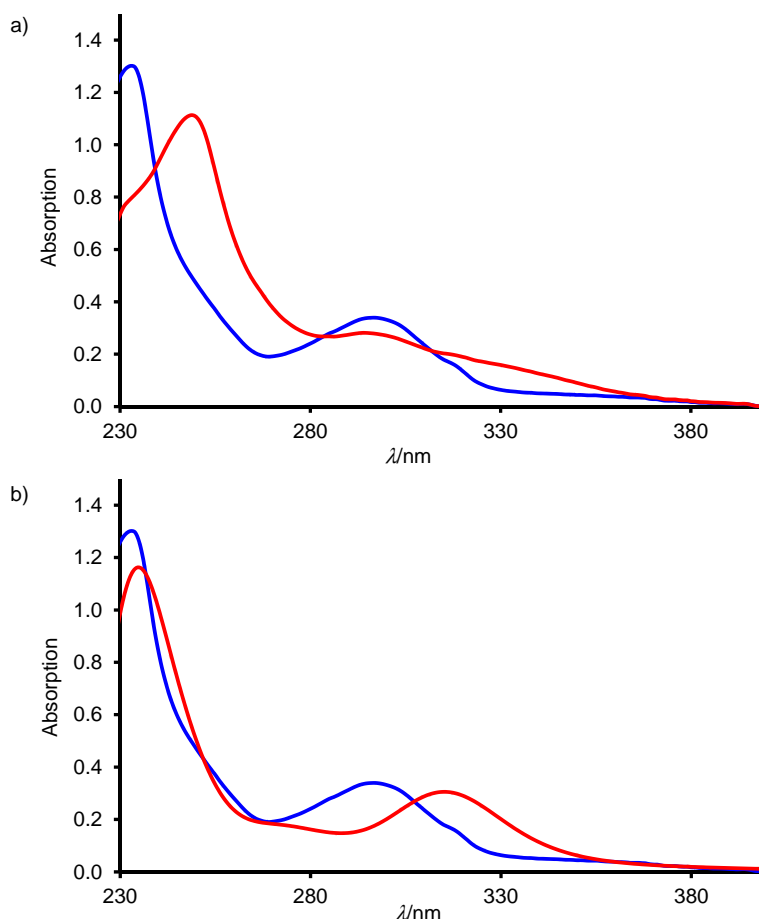
Im CD-Spektrum findet eine Umkehr des negativen Cotton-Effekts bei 251 nm zu einem positiven mit hypsochromer Verschiebung um 9 nm statt. Bei einer Wellenlänge von 273 nm erkennt man deutlich, dass der negative Kurvenverlauf mit

Metallionenzugabe weiter sinkt. Die negative Bande bei 309 nm geht in eine positive Bande über. Anhand dieser großen Veränderungen im CD-Spektrum lässt sich die konformative Änderung des Moleküls **5a** durch Metallionenzugabe beweisen.



**Abbildung 4.33:** Titration des Bipyridinsystems **5a** ( $\text{R} = \text{Br}$ ) mit  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ( $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  in DCM): a) CD-Spektrum; b) UV-Spektrum.

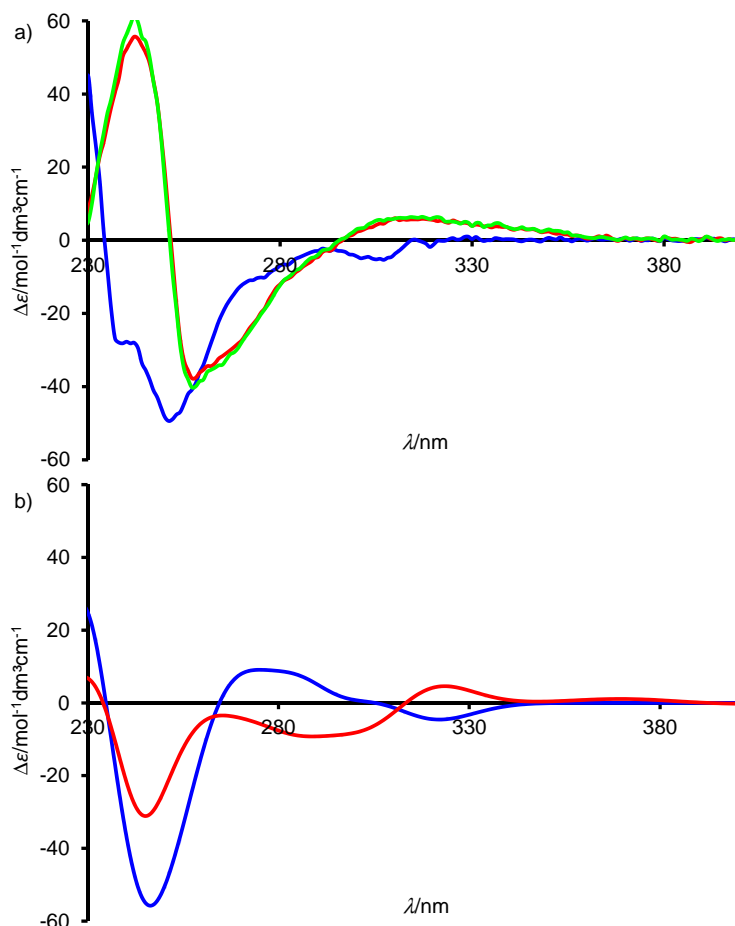
Um deutlichere Aussagen bezüglich der Konformationsänderung treffen zu können, wurden die UV- und CD-Spektren von (*P*)-**5b** und (*M*)-**5b**· $\text{Zn}_2\text{Cl}_4$  mittels TD-DFT-B3LYP/6-31G\* berechnet. In Abbildung 4.34 sind sowohl die aufgenommenen als auch die berechneten UV-Spektren dargestellt.



**Abbildung 4.34:** a) UV-Spektren des Bipyridinsystems **5a** vor (blau) und nach Zugabe von 2.0 Äq.  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ; b) mittels TD-DFT-B3LYP/6-31G\* berechnete UV-Spektren von (*P*)-**5b** (blau) und (*M*)-**5b**\* $\text{Zn}_2\text{Cl}_4$  (rot).

Anhand beider Spektren ist die Koordination der Zinkionen durch die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden bei 230 nm und 298 nm zu beobachten. Die Verschiebung bei 230 nm ist im aufgenommenen Spektrum ausgeprägter als im berechneten.

CD-spektroskopisch lässt sich die Chiralitätsinversion durch Zugabe von Zinkionen im Wellenlängenbereich von 270 bis 400 nm betrachten (Abbildung 4.35). Dieser Bereich wird durch die Konfiguration der Bipyridin- und Chinolineinheiten dominiert. Für die unkomplexierten Liganden **5a** bzw. **5b** weisen das experimentelle und das simulierte CD-Spektrum ähnliche Kurvenverläufe auf, auch hier ist kein Einfluss unterschiedlicher Substituenten auf die Kurven zu erwarten. Bei ca. 250 nm haben beide einen stark negativen Cotton-Effekt, danach steigt der Kurvenverlauf an. In beiden Spektren (für das experimentelle bei 305 nm; für das simulierte bei 324 nm) folgt dann wiederum ein negativer Cotton-Effekt.



**Abbildung 4.35:** a) CD-Spektren des Bipyridinsystems **5a** vor (blau) und nach Zugabe von zwei (rot) und vier (grün) Äquivalenten  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  in DCM; b) mittels TD-DFT-B3LYP/6-31G\* berechnete Spektren von (*P*)-**5b** (blau) und (*M*)-**5b**· $\text{Zn}_2\text{Cl}_4$  (rot).

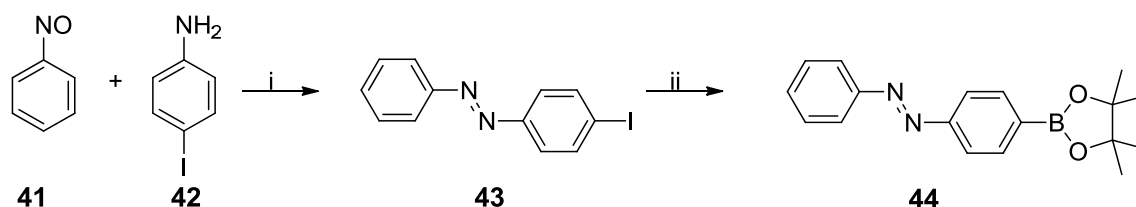
Für die CD-Spektren der Zn-Komplexe von (*M*)-**5b** und (*M*)-**5a** lässt sich ein inverser Effekt erkennen: Aufgrund der Chiralitätsinversion der 4,4'-Bipyridineinheit besitzen die Spektren im Bereich über 299 nm für das experimentelle Spektrum und über 318 nm für das simulierte einen positiven Cotton-Effekt. Somit ist die unidirektionale Zink-induzierte Schaltung mit einer Chiralitätsinversion für das Bipyridinsystem **5a** ein weiteres Mal bewiesen.

Neben der Zinktitration wurde noch eine Titration mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen durchgeführt, allerdings war die Änderung in den Spektren bei weitem nicht so ausgeprägt und wird hier nicht im Detail diskutiert.

#### 4.2.5 Erweiterung zum Schubmotor 6

Aufgrund der unidirektionalen Metallionen-induzierten Schaltung des Bipyridinsystems **5a** kann es zu einem molekularen Schubmotor, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, erweitert werden. Die Synthese des Dichloridanalogen von (*P*)-**5a** war bereits im Arbeitskreis bekannt. Allerdings war eine weitere Substitution in *ortho,ortho'*-Position schwierig. Dieses Problem sollte mit der Synthese des Dibromids **5a** gelöst werden. Als Schubblatt wurde die bereits bekannte Azobenzoleinheit gewählt, welche lichtinduziert und unabhängig von der Metallionen-Zugabe geschaltet werden kann.

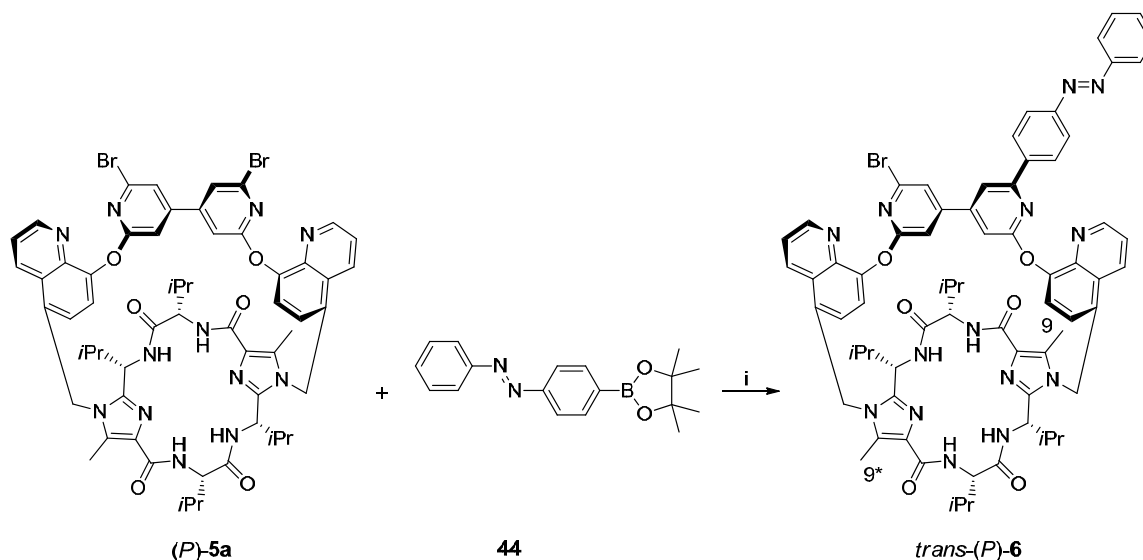
Um das Schubblatt **44** zu synthetisieren, wurden zunächst Nitrosobenzol (**41**) und 4-Iodanilin (**42**) in Essigsäure gelöst und über Nacht bei 40 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 9% isoliert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das gewünschte Produkt anhand der Signale im aromatischen Bereich identifizierbar. Massenspektrometrisch ist das Produkt mit einem Signal für [M + H]<sup>+</sup> mit m/z = 308.9864 nachweisbar. Das synthetisierte Aziodid **43** wurde mit Bis(pinacolato)dibor und Kaliumacetat in Dioxan unter Argon bei 90 °C zu dem Boronsäureester **44** umgesetzt. Danach erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung und das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 26% isoliert werden. Der Nachweis des gewünschten Produktes konnte wieder mittels NMR-Spektroskopie und massenspektrometrisch erfolgen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist der Nachweis für das gewünschte Produkt anhand der neuen Signale für die Methylgruppen des Pinakolesters bei  $\delta = 1.38$  ppm erbracht und massenspektrometrisch konnte ein Singal für [M + H]<sup>+</sup> mit m/z = 309.1742 gefunden werden.



**Schema 4.24:** Synthese des Azoboronesters **44**. i) CH<sub>3</sub>COOH, 40 °C, 24 h; ii) Bis(pinacolato)dibor, PdCl<sub>2</sub>(dppf)\*CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KOAc, Dioxan, 90 °C, 3 h.

Im letzten Syntheseschritt für den Schubmotor wurde das Bipyridinsystem **5a** mit dem Boronsäureester **44** in einer Suzuki-Reaktion umgesetzt (Schema 4.25).

Dazu wurde das Bipyridinsystem **5a** in Dioxan gelöst. Nach der Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium[0], einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung und von dem Boronsäureester **44** wurde die Badtemperatur auf 60 °C eingestellt und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung, einer säulenchromatographischen und nachfolgender HPLC-Reinigung konnte das gewünschte Produkt **6** mit einer Ausbeute von 14% isoliert werden. Massenspektrometrisch ist ein Produktpeak für  $[M + Na]^+$  von 1305.4626 zu finden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt ein unsymmetrischer Signalsatz vor, deutlich zu erkennen an den zwei Singulets bei  $\delta = 2.06$  und 2.04 ppm für die Imidazol-Methylgruppen.

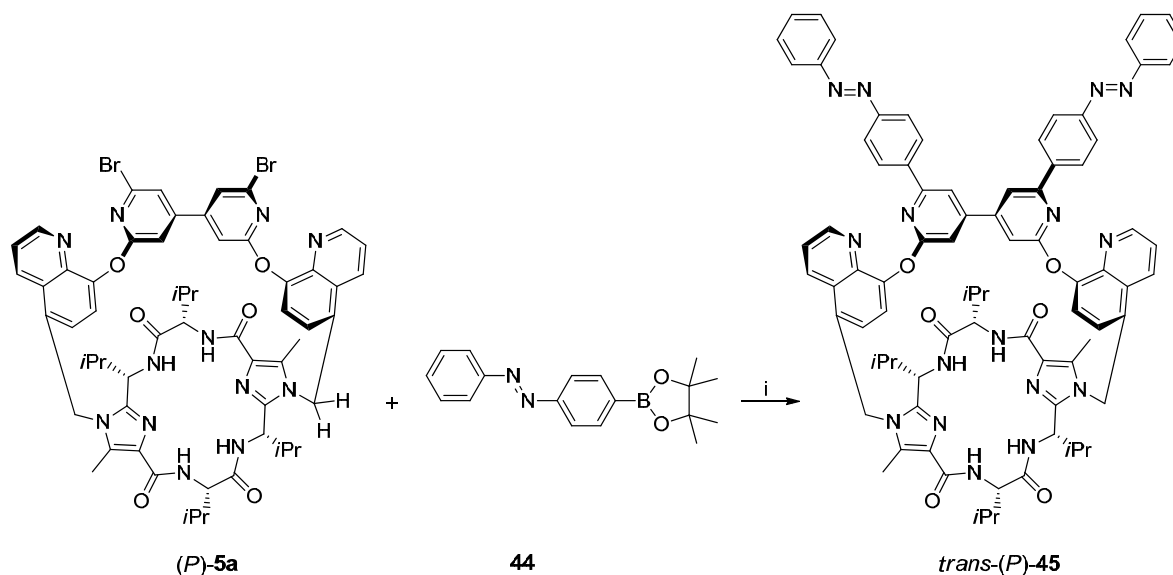


**Schema 4.25:** Synthese des Schubmotors **6**. i) 0.3 Äq.  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 60 °C, 24 h.

Die Suzuki-Reaktion wurde ein weiteres Mal unter anderen Bedingungen (Temperatur, Äquivalente des Azoboronsäureesters und des Katalysators) durchgeführt, um die Ausbeute des Azobipyridinsystems **6** zu steigern. Im zweiten Versuch betrug die Ausbeute des gewünschten Schubmotors **6** nur 9%, jedoch wurde das zweifach umgesetzte Diazobipyridinsystem **45** mit einer Ausbeute von 17% isoliert. Somit konnte die Suzuki-Reaktion in ihrer Effizienz gesteigert werden, nicht aber die Ausbeute des gewünschten Produktes **6**. Für das Nebenprodukt **45** ist ein Produktpeak massenspektrometrisch mit einem Signal für  $[M + Na]^+$  mit 1405.6184 nachweisbar. Im  $^1\text{H-NMR}$ - und im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist eine genaue Zuordnung der Signale schwierig, zwar kann man zu Beginn der Messungen eine  $\text{C}_2$ -Symmetrie erkennen, jedoch isomerisiert ein geringer Prozentsatz des



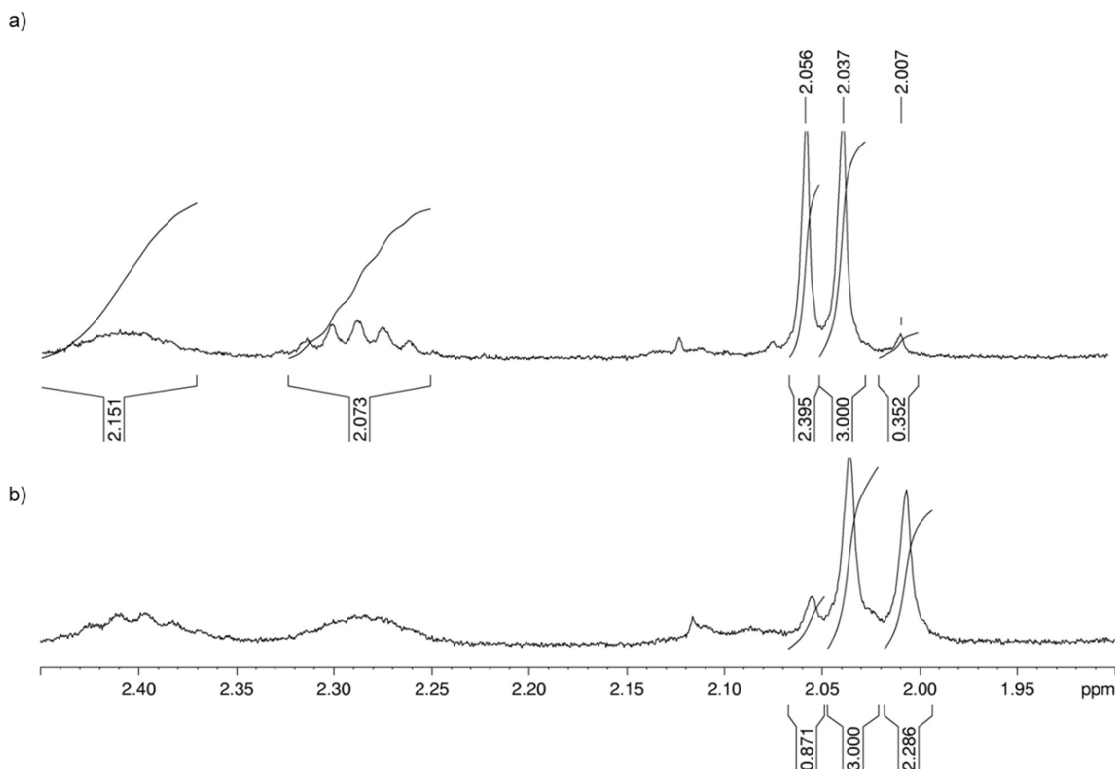
Diazobipyridinsystems **45** vom *trans/trans*-Isomer zum *trans/cis*- und zum *cis/cis*-Isomer. Einige Signale der unterschiedlichen Isomere fallen zusammen oder weisen gegenüber dem *trans/trans*-Isomer geringe Verschiebungen sowohl im Hochfeld als auch im Tieffeld auf.



**Schema 4.26:** Synthese des Diazobipyridinsystems **45**. i) 0.01 Äq. von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 80 °C, 24 h.

Um nachzuweisen, ob das Azobipyridinsystem **6** die vier möglichen Zustände wie angenommen durchläuft, wurden zunächst Untersuchungen bezüglich der lichtinduzierten Schaltung durchgeführt.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass zwei Singulets für die beiden Methylgruppen bei  $\delta = 2.06$  und  $2.04$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu sehen sind. Der Grund dafür liegt in dem unsymmetrischen Aufbau des Moleküls. Die Methylgruppe H9 (Nummerierung siehe Schema 4.25) des Imidazolrings liegt auf der Seite, auf der das Azobenzol mit der Bipyridineinheit verknüpft ist. Somit weist dessen Signal eine geringe Tieffeldverschiebung um  $\delta = 0.02$  ppm auf. Durch lichtinduzierte *trans*→*cis*-Isomerisierung sollte hier eine Veränderung zu sehen sein. Dazu wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für Verbindung **6** in  $\text{CDCl}_3$  zunächst unbestrahlt in einem Quarzglas-NMR-Röhrchen aufgenommen. Anschließend wurde die Probe für zehn Minuten UV-Licht mit einer Wellenlänge von 366 nm ausgesetzt und ein neues  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gemessen. Weiterhin erfolgte eine Bestrahlung von einer Stunde bei 366 nm, allerdings wiesen die Protonensignale keine weiteren Veränderungen auf. Abbildung 4.36 zeigt die Änderungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Bereich von  $\delta = 2.45 - 1.90$  ppm.

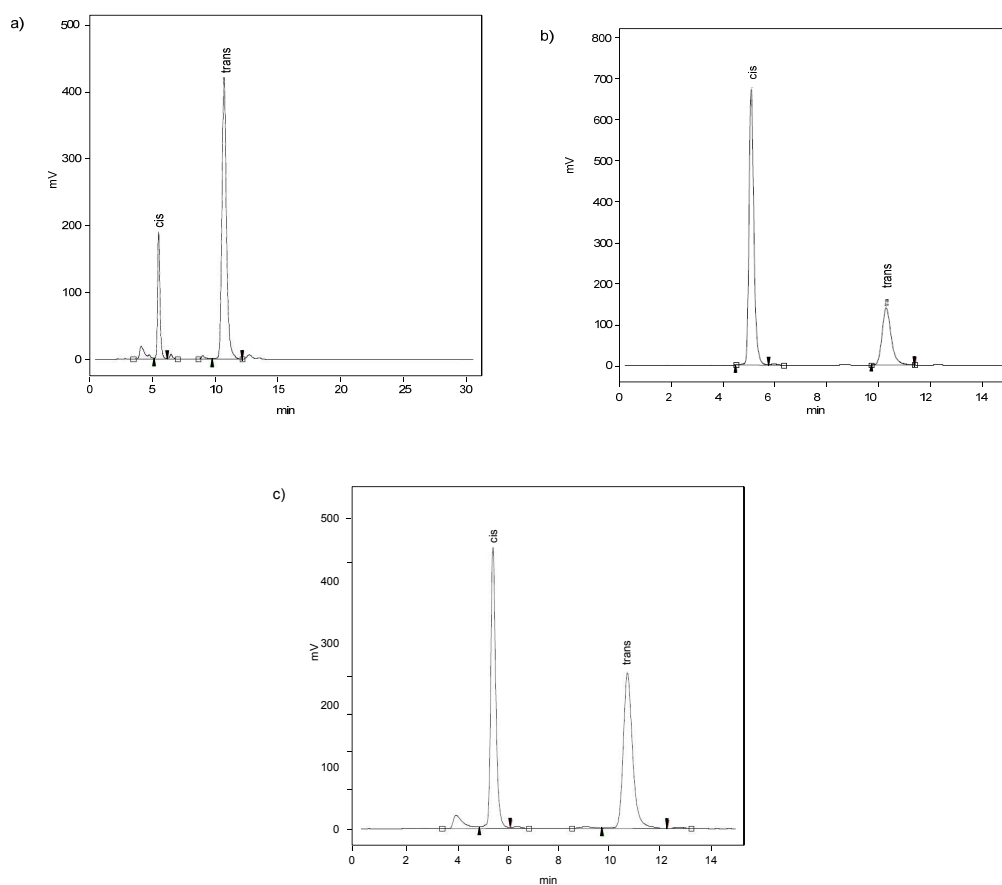


**Abbildung 4.36:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **6** im Bereich  $\delta = 2.45$ – $1.90$  ppm: a) vor und b) nach Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 366 nm mit einer Dauer von zehn Minuten.

Die Methylgruppe bei  $\delta = 2.04$  ppm wurde als Referenzsignal gewählt. Bei diesem Signal handelt es sich um die Methylgruppe H9\* (Schema 4.25), die sich an dem Imidazolring befindet, welcher mit der Seite der Bipyridinbrücke verknüpft ist, die keine Azoeinheit trägt. Deshalb sollte dieses Signal trotz Bestrahlung unverändert bleiben. Anhand der Abbildung 4.36 ist deutlich zu erkennen, dass das Methylsignal von H9 eine Hochfeldverschiebung um ca.  $\delta = 0.05$  ppm aufgrund der lichtinduzierten Isomerisierung erfährt. Zu Beginn der Messung liegt ein *trans/cis*-Verhältnis von 87/13 vor, nach der Bestrahlung eines von 28/72.

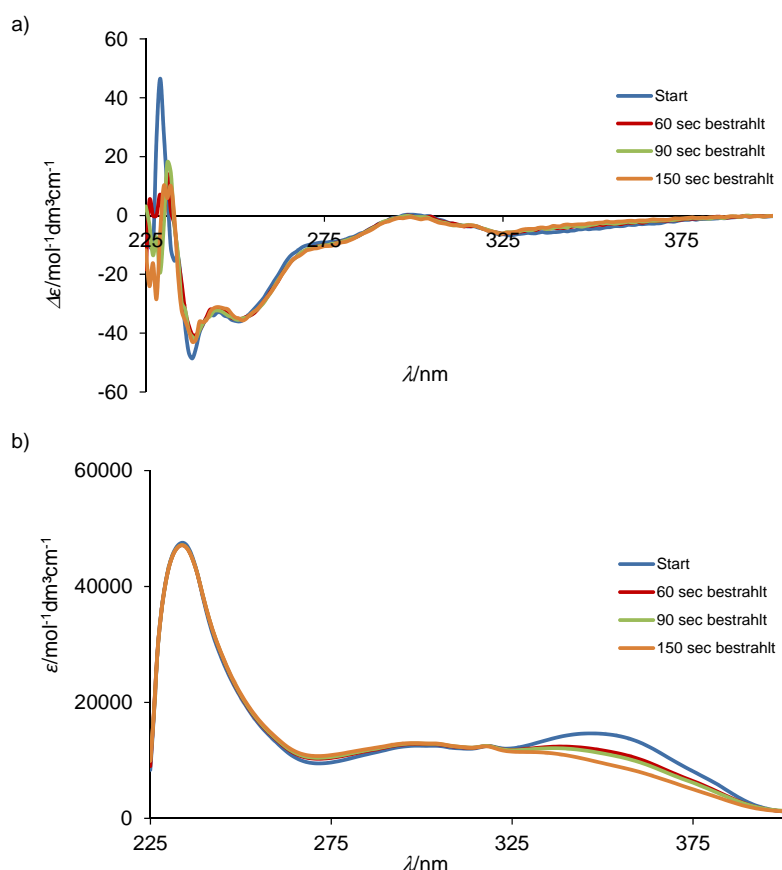
Eine weitere Möglichkeit die *trans*→*cis*-Isomerisierung verfolgen zu können, ist die Untersuchung mittels HPLC (Abbildung 4.37). Dazu wurde 50  $\mu\text{L}$  einer Methanol-Lösung von 1  $\text{mg mL}^{-1}$  der Substanz **6** in die HPLC mit einem Methanol/Wasser-Gemisch von 90/10 eingespritzt. Bei der Startmessung liegt ein *trans/cis*-Verhältnis von 80/20 vor. Durch Bestrahlung der Lösung mit einer Wellenlänge von 366 nm wird das Verhältnis zugunsten des *cis*-Isomers verschoben (*trans/cis*-Verhältnis von

28/72). Mit Hilfe einer Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm ist sogar die Rückisomerisierung nachweisbar.



**Abbildung 4.37:** HPLC-Spektren (Nucleosil, C18, 5  $\mu$ m, 250 x 8 mm; *trans*-Peak bei 10.6 min; *cis*-Peak bei 5.3 min MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10) des Azobipyridinsystems **6**: a) unbestrahlt mit einem *trans/cis*-Verhältnis von 80/20; b) nach 20 min Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda$  = 366 nm) mit einem *trans/cis*-Verhältnis von 28/72; c) nach 20 min Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda$  = 254 nm) mit einem *trans/cis*-Verhältnis von 49/51.

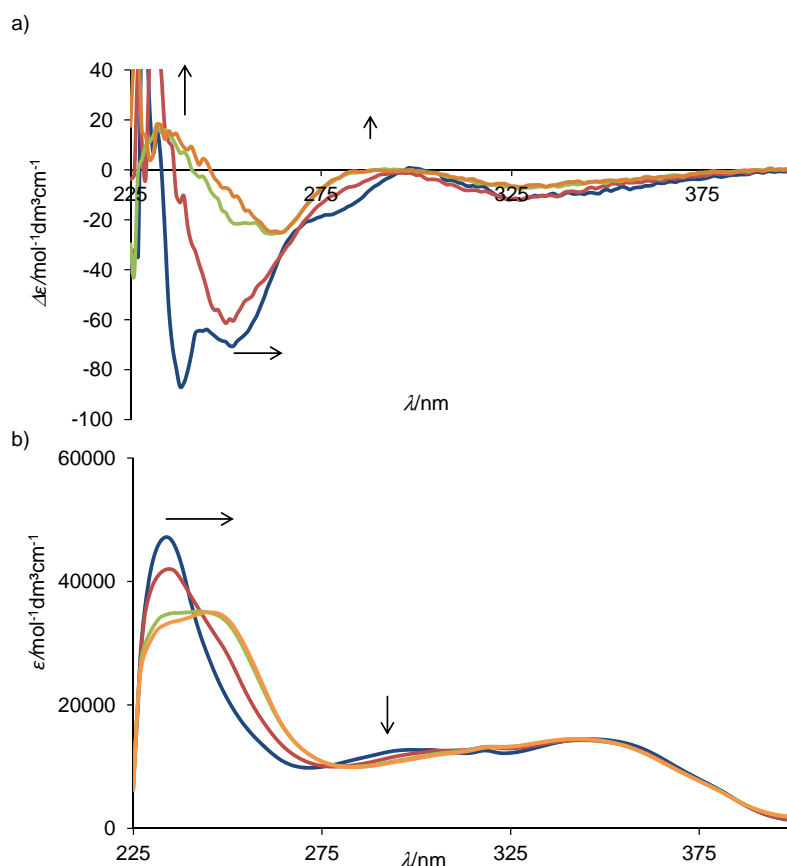
Als nächstes wurden UV- und CD-Spektren aufgenommen. Durch lichtinduzierte Isomerisierung sollte keine Änderung im CD-Spektrum verursacht werden, da diese durch die Konfiguration der Bipyridin- und Chinolineinheiten zustande kommt.



**Abbildung 4.38:** Lichtinduzierte Isomerisierung (Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) des Azobipyridinsystems **6** ( $c = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in DCM): a) CD-Spektrum; b) UV-Spektrum.

Anhand der Spektren in Abbildung 4.38a ist deutlich zu erkennen, dass die Isomerisierung keinen Einfluss auf die Konfiguration der Bipyridin- und der Chinolineinheiten hat. Durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 366 nm ist die *trans*→*cis*-Isomerisierung nach insgesamt 150 sec abgeschlossen und deutlich an der Abnahme der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 347 nm im UV-Spektrum zu erkennen. Eine Rückisomerisierung zum Ausgangsspektrum erfolgte durch Bestrahlung der Lösung in einer 1 cm-Küvette mit einer 500-Watt-Lampe.

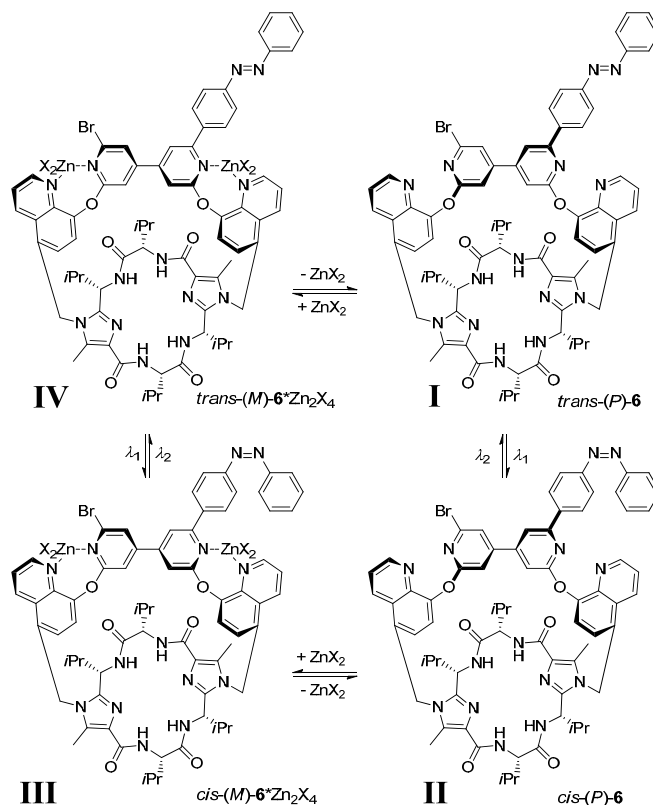
Als nächstes wurde die Zink-Komplexierung von System **6** mittels UV- und CD-Spektroskopie untersucht. Die Messungen erfolgten bei einer Konzentration von  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan. Die Zugabe der Zinksalzlösung erfolgte in 0.5 Äquivalentschritten und die Reversibilität konnte mittels Cyclam-Zugabe im Überschuss nachvollzogen werden. In Abbildung 4.39 ist die Titration dargestellt.



**Abbildung 4.39:** Titration des Azobipyridinsystems **6** mit  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  ( $c = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in DCM): a) CD-Spektrum; b) UV-Spektrum.

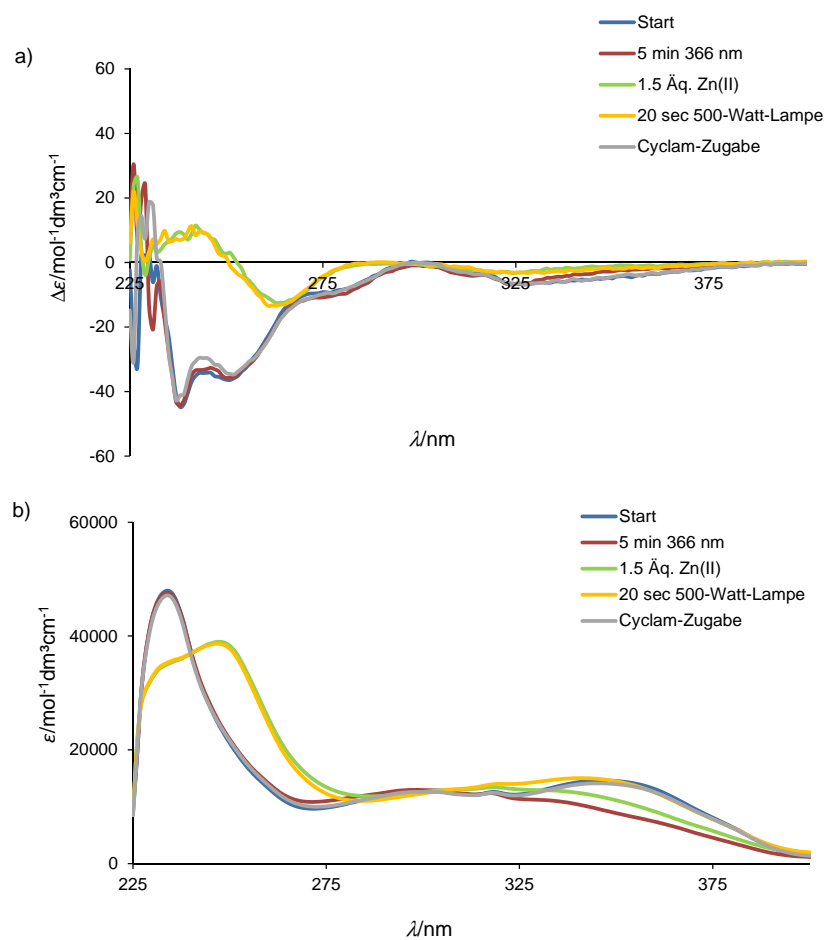
Vergleicht man die aufgenommenen Spektren mit den Spektren des Bipyridinsystems **5a** (Abbildung 4.33) fallen einige Unterschiede auf. Das UV-Spektrum des Azobipyridinsystems **6** weist einen ähnlichen Verlauf auf wie das Spektrum des Bipyridinsystems **5a**. Es findet ebenfalls eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 235 nm auf 248 nm statt. Das Absorptionsmaximum bei 295 nm erfährt eine Abnahme wie im Spektrum des Bipyridinsystems **5a**. Die neue Bande, die bei 333 nm auftauchen müsste, wird von dem Absorptionsmaximum der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande der Azobenzoleinheit (347 nm) überdeckt. Im CD-Spektrum der Verbindung **6** sind ebenfalls drastische Änderungen bei den einzelnen Cotton-Effekten aufgrund der Zinkionen-Zugabe zu erkennen.

Anhand dieser Voruntersuchungen sollte das Azobipyridinsystem **6** alle vier Zustände (Schema 4.27) durchlaufen können. Der experimentelle Nachweis ist in Abbildung 4.40 dargestellt.



**Schema 4.27:** Schaltprozess des molekularen Schubmotors 6.

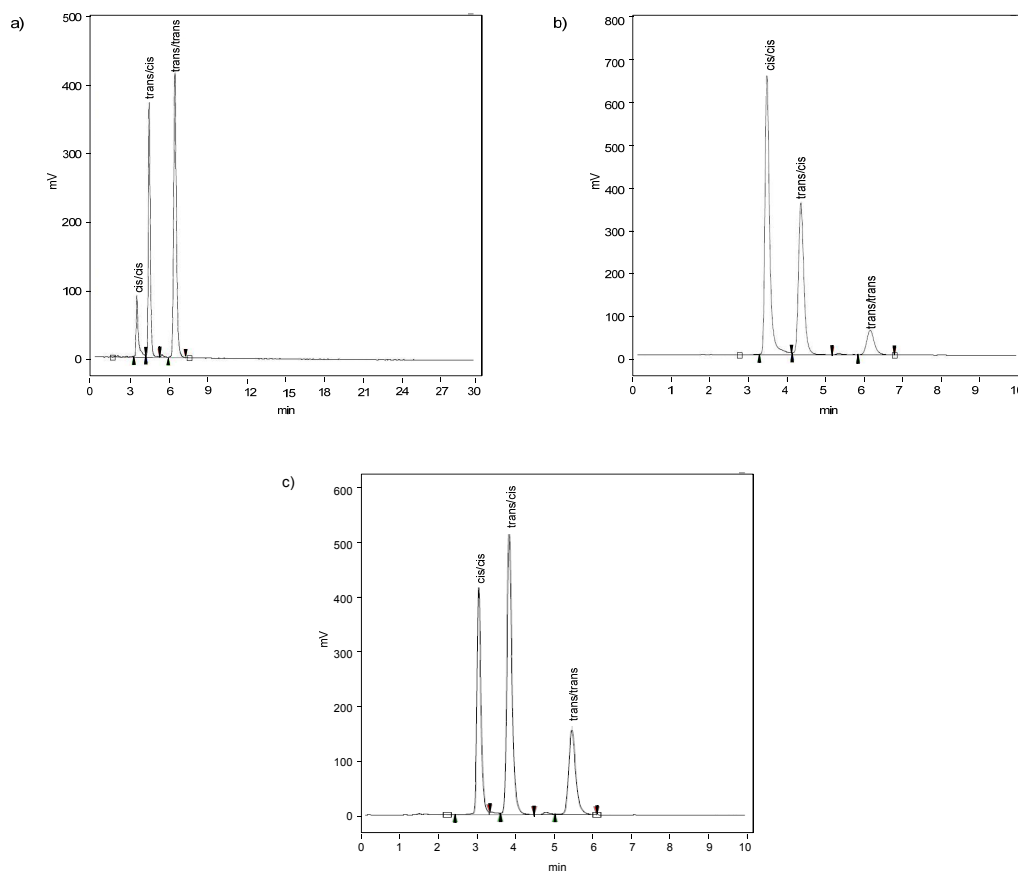
Der Startpunkt ist Zustand I. Hier ist die 4,4'-Bipyridineinheit *P*-konfiguriert und das Schubblatt (Azobenzoleinheit) ist ausgeklappt (*trans*-Form). Die Probe wird nun fünf Minuten mit UV-Licht einer Wellenlänge von 366 nm bestrahlt, es findet eine *trans* → *cis*-Isomerisierung statt und somit wird das Schubblatt einklappt (Übergang von Zustand I → II). Zu erkennen ist das im UV-Spektrum anhand der Abnahme des Absorptionsmaximums bei 347 nm der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande der Azobenzoleinheit. Danach erfolgt die Zugabe der Zinkionen-Lösung im Überschuss. Durch die Inversion der Konfiguration sind in den Spektren, wie erwartet, deutliche Änderungen (Übergang von Zustand II → III) erkennbar. Um den Übergang von Zustand III zu IV zu erreichen, wird die Lösung mit sichtbarem Licht bestrahlt. Es erfolgt die Rückisomerisierung der Azobenzoleinheit (Aufklappen des Schubblattes) und damit wieder eine Zunahme des Absorptionsmaximums der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande (UV-Spektrum). Um in den Ausgangszustand I zurück zu kehren, erfolgt die Zugabe des starken Komplexbildners Cyclam, der die Zinkionen bindet. Damit wird der abschließende Kraftschlag des Systems ausgelöst. Sowohl im UV- als auch im CD-Spektrum ist das zuletzt erhaltene Spektrum identisch mit dem Startspektrum. Infolge dessen ist der 4-Takt-Schaltprozess bewiesen.



**Abbildung 4.40:** 4-Takt-Schaltprozess des Azobipyridinsystems **6** ( $c = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in DCM): a) CD-Spektrum; b) UV-Spektrum; folgende Richtung wird durchlaufen: Zustand I (blau) → Zustand II (rot) → Zustand III (grün) → Zustand IV (orange) → Zustand I (grau).

Bei dem Diazobipyridinsystem **45** kann dieser Schaltprozess nicht stattfinden (Schema 4.26). Mittels HPLC-Messungen (Abbildung 4.41) kann dies veranschaulicht werden. Im Chromatogramm der Startmessung sieht man deutlich drei Peaks, die jeweils dem *trans/trans*-, *trans/cis*- und *cis/cis*-Isomer zugeordnet werden können. Das Verhältnis ist wie folgt: 55 (*trans/trans*; 6.4 min; MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2) zu 35 (*trans/cis*; 4.4 min; MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2) zu 10 (*cis/cis*; 3.5 min; MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2). Danach wurde die Probenlösung für 30 min einer UV-Lichtbestrahlung von 366 nm ausgesetzt und nochmal auf die HPLC-Säule aufgetragen. Das Verhältnis änderte sich zugunsten des *cis/cis*-Isomers (57%). Das *trans/trans*-Isomer liegt zu 8% und das *trans/cis*-Isomer zu 35% vor. Die Rückisomerisierung erfolgte durch UV-Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm für 10 min. Anhand des Chromatogramms ist zu erkennen, dass der Peak des *cis/cis*-Isomers (31%) wieder

kleiner geworden ist. Der Peak des *trans/cis*-Isomers weist nun den größten Prozentanteil mit 49% auf, während das *trans/trans*-Isomer zu 20% vorliegt.



**Abbildung 4.41:** HPLC-Spektren (Nucleosil, C18, 5  $\mu$ m, 250 x 8 mm; *cis/cis*-Peak (P1) bei 3.5 min; *trans/cis*-Peak (P2) bei 4.4 min; *trans/trans*-Peak (P3) bei 6.4 min; MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2) des Diazobipyridinsystems **45**: a) unbestrahlt mit einem P1/P2/P3-Verhältnis von 10/35/55; b) nach 30 min Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 366$  nm) mit einem P1/P2/P3-Verhältnis von 57/35/8; c) nach 10 min Bestrahlung (Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm) mit einem P1/P2/P3-Verhältnis von 31/49/20.

Es liegt also immer ein hoher Prozentanteil des *trans/cis*-Isomers vor, somit kommt es bei dem Isomerisierungsprozess des Systems **45** zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Schubbewegungen und es wird kein eindeutiger 4-Takt-Schaltprozess durchlaufen.



## 5. Präparativer Teil

### 5.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Chemikalien und absolute Lösungsmittel, die in den Synthesen Verwendung fanden, wurden von den Firmen *ABCR*, *Acros*, *Merck* und *Sigma-Aldrich* bezogen. Die für Säulen- und Dünnschichtchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden aus dem Chemikalienlager der Universität Duisburg-Essen bezogen.

### 5.2 Verwendete Methoden

#### 5.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

Mithilfe von POLYGRAM<sup>®</sup> Polyester DC-Mikrokarten (Kieselgel: SIL G/UV254, 0.25 mm, 4 x 8 cm) der Firma *Macherey-Nagel* wurden die Dünnschichtchromatographien durchgeführt. Für die Detektion wurde UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm und 366 nm verwendet.

#### 5.2.2 Säulenchromatographie (SC)

Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (40-63 µm, 230-400 mesh) der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Celite<sup>®</sup> 545 coarse der Firma *Fluka* wurde als Träger- und Filtrationsmaterial genutzt. Als Eluenten dienten die oben erwähnten Lösungsmittel; sie werden als Volumenverhältnis für die jeweilige Säulenchromatographie angegeben.

#### 5.2.3 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Folgende Geräte wurden verwendet:

- DG-2080-53 (Entgaser)
- LG-2080-02S (Niederdruckgradienten-Einheit)
- DG-2080-53 (intelligente Pumpe)
- UV-2075 (HPLC-Detektoren)
- LC-NetII/ADC (Netzteil)

### 5.2.4 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Geräten gemessen:

<u><math>^1\text{H}</math>-NMR:</u>	Bruker-Avance DMX 300 (300 MHz)
	Bruker-Avance DRX 500 (500 MHz)
	Bruker-Avance DRX 700 (700 MHz)
<u><math>^{13}\text{C}</math>-NMR:</u>	Bruker-Avance DRX 500 (125 MHz)
	Bruker-Avance DRX 700 (178 MHz)

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren sind in ppm angegeben.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt gemessen. Die Multiplizitäten dieser Spektren wurden den  $^{13}\text{C}$ -NMR-DEPT135-Spektren entnommen. Die errechneten Kopplungskonstanten werden für  $^2J$ -,  $^3J$ - und  $^4J$ -Homo- bzw. Heteroatomkupplungen aufgelistet.

Abkürzungen $^1\text{H}$ -NMR:	s	Singulett	bs	breites Singulett
	d	Dublett	dd	Dublett von Dublett
	t	Triplett	m	Multiplett
Abkürzungen $^{13}\text{C}$ -NMR:	p	primäres C-Atom		
	s	sekundäres C-Atom		
	t	tertiäres C-Atom		
	q	quartäres C-Atom		

### 5.2.5 Massenspektrometrie (MS)

Für hochaufgelöste Massenspektren wurden folgende Geräte verwendet:

- Bruker BioTOF III (ESI-Massenspektrometer)
- Bruker maXis 4G (ESI/APCI-Q-TOF-Massenspektrometer)

Für niedrigaufgelöste Massenspektren wurden folgende Geräte verwendet:

- Bruker amaZon SL (ESI/APCI-IonTrap-Massenspektrometer)
- Agilent HP 5973N MSD (EI-GC/MS-Massenspektrometer)

### 5.2.6 UV/VIS-Spektroskopie (UV)

Aufgeführte UV/VIS-Spektren wurden mit einem Jasco V-550 Spektrophotometer mit einem Wellenlängenbereich von 200-600 nm und einem Jasco CDF/ 426S als Rühreinheit durchgeführt. Dazu angegeben sind das jeweilige Lösungsmittel und die Zehnerlogarithmen der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  der Absorptionsmaxima.

### 5.2.7 CD-Spektroskopie (CD)

Ein Jasco J-815 Spektropolarimeter diente zur Aufnahme der CD-Spektren. Der Wellenlängenbereich variiert von 190-600 nm. Als Rühreinheit wurde ein Jasco CDF/ 426S verwendet.

### 5.2.8 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Für die IR-Spektren wurden die Messungen mit einem Varian 3100 FT-IR Excalibur Series Spektrometer (ATR-korrigiert) durchgeführt. Angegeben werden die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] der charakteristischen Schwingungen.

### 5.2.9 Schmelzpunkt

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurde eine Apparatur nach Dr. Tottoli Büchi mit einer offenen Kapillare genutzt.

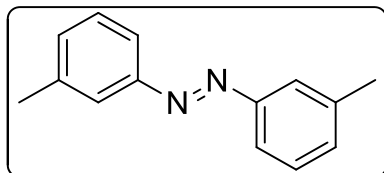
### 5.2.10 DFT-Rechnungen

Alle Rechnungen wurden mittels „Gaussian 03“ und „Gaussian 09“ durchgeführt; Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.

G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

### 5.3 Synthesevorschriften der Azobenzolsysteme 1, 2a und 2b

#### 5.3.1 *trans*-3,3'-Dimethylazobenzol (11)



**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 210.27 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<i>m</i> -Toluidin	9.89	1060	<b>1.072</b>	107.16	0.989	1.0
Kupfer(I)chlorid	7.58	<b>750</b>		98.99		0.8
Pyridin			<b>7.5</b>			

#### Durchführung:

Kupfer(I)chlorid wird in Pyridin unter Argonatmosphäre vorgelegt und zehn Minuten gerührt. Danach wird der unlösliche Rest abfiltriert und *m*-Toluidin zum Filtrat hinzugegeben. Die Suspension wird zwei Stunden unter Einleitung von Sauerstoff bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 mL Wasser und 75 mL Diethylether zur Suspension gegeben. Die zwei Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit 25 mL 1 M Salzsäure behandelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Öl wird im Hochvakuum bei 50 °C nachgetrocknet.

**Habitus:** brauner Feststoff

**Ausbeute:** 260 mg (1.23 mmol); 25% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.72 (bs, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.43-7.40 (m, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.30 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 2.47 (s, 6 H, **CH<sub>3</sub>**) ppm.

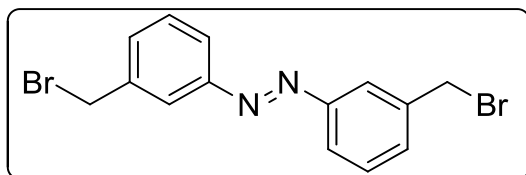
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 152.93 (q, **C<sub>ar</sub>**), 139.12 (q, **C<sub>ar</sub>**), 131.84 (t, **C<sub>ar</sub>**), 129.05 (t, **C<sub>ar</sub>**), 123.01 (t, **C<sub>ar</sub>**), 120.62 (t, **C<sub>ar</sub>**), 21.54 (p, **CH<sub>3</sub>**) ppm.

**HRMS (ESI+):** 211.1230 gefunden, 211.1248 berechnet für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$ .

**UV/VIS:**  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 323 (4.03), 227 (3.95).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3068, 3021, 2917, 2859, 2735, 1604, 1580, 1514, 1474, 1376, 1327, 1306, 1254, 1230, 1164, 1146, 1083, 1043, 998, 978, 921, 883, 829, 794, 733, 693 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 49.4 °C

5.3.2 *trans*-3,3'-Bis(bromomethyl)azobenzol (12)**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>**Molare Masse:** 368.07 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>ρ</i> [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>11</b>	0.52	<b>110</b>		210.27		1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	1.15	<b>205</b>		177.99		2.2
<i>α,α</i> -Azoisobutyronitril		<b>6</b>				
Tetrachlorkohlenstoff			<b>10</b>			

**Durchführung:**

Azobenzol **11** wird in Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von *N*-Bromsuccinimid. Die Suspension wird unter Rühren langsam auf Rückflusstemperatur erwärmt. Kurz vor Siedebeginn wird *α,α*-Azoisobutyronitril hinzugegeben und die Reaktionslösung unter Bestrahlung und Rückfluss sieben Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan/Diethylether; 20/1).

**Habitus:** gelber Feststoff**Ausbeute:** 90 mg (0.24 mmol); 47% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 (bs, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.89-7.86 (m, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.53-7.50 (m, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 4.59 (s, 4 H, **CH<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.87 (q, **C<sub>ar</sub>**), 139.12 (q, **C<sub>ar</sub>**), 131.81 (t, **C<sub>ar</sub>**), 129.80 (t, **C<sub>ar</sub>**), 123.57 (t, **C<sub>ar</sub>**), 123.13 (t, **C<sub>ar</sub>**), 32.90 (s, **CH<sub>2</sub>**) ppm.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** 368.9419 gefunden, 368.9425 berechnet für [C<sub>14</sub>H<sub>13</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

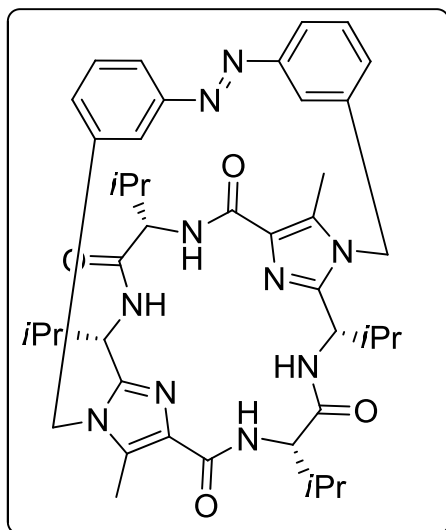
**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 321 (4.09), 226 (4.21).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3345, 3048, 3029, 2973, 2850, 1988, 1959, 1902, 1809, 1726, 1594, 1519, 1478, 1439, 1315, 1292, 1257, 1237, 1204, 1142, 1079, 998, 981, 953, 928, 907, 866, 805, 750, 692, 658 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 133.2 °C



## 5.3.3 Azobenzolsystem 1



**Summenformel:**  $C_{42}H_{54}N_{10}O_4$

**Molare Masse:**  $762.94 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$V$ [mL]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>9</b>	0.05	<b>27</b>		556.71		1.0
<b>12</b>	0.05	<b>18</b>		368.07		1.0
Cäsiumcarbonat	0.40	<b>130</b>		325.82		8.3
Acetonitril			<b>35</b>			

**Durchführung:**

Azobenzol **12** wird zur Klammer **9** in Acetonitril gegeben und unter Argonatmosphäre gerührt. Danach wird Cäsiumcarbonat bei Raumtemperatur hinzugegeben und es erfolgt ein sofortiges Eintauchen des Reaktionskolbens in ein 90 °C heißes Ölbad. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer teilweise entfernt. Danach erfolgt die Zugabe von 60 mL Dichlormethan und 15 mL destilliertem Wasser. Die Phasen werden separiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol; 75/25/0→75/25/1).

**Habitus:** orangener Feststoff

**Ausbeute:** 8 mg (0.01 mmol); 20% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans*-Isomer:  $\delta$  = 7.78 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.0 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.56-7.47 (m, 4 H, **NH/H<sub>ar</sub>**), 7.37 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.0 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.23 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 5.5 Hz, 2 H, **NH**), 6.05 (s, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.45 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 16.4 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 5.06 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 16.4 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 5.00-4.99 (m, 2 H, **NHCHCH**), 4.65-4.61 (m, 2 H, **NHCHCH**), 2.57-2.52 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.37-2.31 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.22 (s, 6 H, Imidazol-**CH<sub>3</sub>**), 1.22-1.16 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.99-0.96 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *cis*-Isomer:  $\delta$  = 7.55-7.51 (m, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.5 Hz, 2 H, **NH**), 6.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 6.82 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 6.48 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.1 Hz, 2 H, **NH**), 6.20 (s, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.10-5.07 (m, 2 H, **NHCHCH**), 4.97 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 14.7 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 4.59 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 14.7 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 4.40-4.36 (m, 2 H, **NHCHCH**), 2.40 (s, 6 H, Imidazol-**CH<sub>3</sub>**), 2.33-2.20 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.17-2.14 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.17-1.12 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.4 Hz, 6 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.78 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.4 Hz, 6 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) ppm.

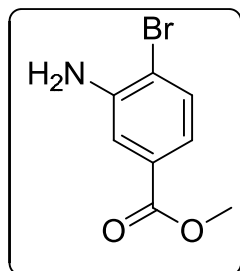
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.37, 162.74, 152.84, 145.93, 136.91, 135.14, 130.63, 129.73, 128.21, 122.42, 119.144, 59.28, 51.53, 33.00, 31.54, 47.52, 19.83, 19.06, 18.74, 17.59, 10.26 ppm.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** 763.4431 gefunden, 763.4408 berechnet für [C<sub>42</sub>H<sub>55</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**UV/VIS:** c = 2·10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 322 (4.15), 228 (4.56).

**CD:** c = 2·10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> in Acetonitril, *trans*-Isomer  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>]): 437 (-3.4), 245 (-11.2), 231 (-14.8), 204 (+52.3); *cis*-Isomer  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>]): 409 (-4.7), 241 (+1.7), 226 (-20.3), 204 (+28.3).

## 5.3.4 3-Amino-4-brombenzoesäuremethylester (14)



**Summenformel:**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrNO}_2$

**Molare Masse:**  $230.06 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$V$ [mL]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
3-Amino-4-brombenzoesäure (13)	3.00	648		216.03		1.0
Thionylchlorid	60.00	7138	4.4	118.97	1.64	20.0
Methanol			25			

**Durchführung:**

3-Amino-4-brombenzoesäure (13) wird in Methanol gelöst. Die Lösung wird mit Hilfe eines Eiswasser-Natriumchlorid-Bades heruntergekühlt und Thionylchlorid wird langsam unter Rühren hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Suspension weitere sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Es erfolgt die Zugabe von destilliertem Wasser. Die wässrige Lösung wird mittels Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf einen pH-Wert von sieben eingestellt. Danach wird die wässrige Lösung mit Essigsäureethylester extrahiert. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

**Habitus:** grauer Feststoff

**Ausbeute:** 629 mg (2.73 mmol); 91% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.46 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.42 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.26 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.22 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 3.88 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

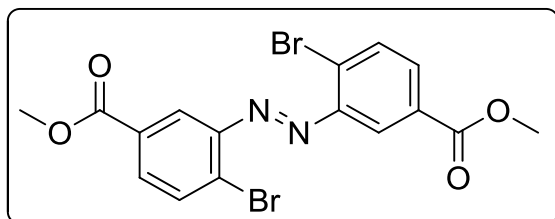
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.83 (q,  $\text{COOMe}$ ), 144.29 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.79 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.47 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 120.22 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 116.46 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 114.36 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 52.37 (p,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**HRMS (ESI+)**: 229.9811 gefunden, 229.9811 berechnet für  $[\text{C}_8\text{H}_9^{79}\text{BrNO}_2]^+$ ; 251.9628 gefunden, 251.9631 berechnet für  $[\text{C}_8\text{H}_8^{79}\text{BrNO}_2\text{Na}]^+$ .

**UV/VIS**:  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Methanol,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 324 (3.48), 219 (4.48).

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3460, 3360, 3239, 3215, 3040, 2951, 1713, 1626, 1596, 1571, 1484, 1441, 1426, 1323, 1300, 1247, 1192, 1147, 1112, 1075, 1021, 987, 943, 987, 895, 815, 801, 756, 687  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt**: 118.4  $^{\circ}\text{C}$

5.3.5 *trans*-2,2'-Dibrom-5,5'-bis(methoxycarbonyl)azobenzol (15)**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**Molare Masse:** 456.09 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>ρ</i> [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>14</b>	1.23	<b>283</b>		230.06		1.0
Mangandioxid aktiviert	2.46	<b>213</b>		86.94		2.0
Toluol			<b>8</b>			

**Durchführung:**

Der Aminoester **14** wird in Toluol gelöst. Danach erfolgt die Zugabe von Mangandioxid und die Suspension wird unter Rückfluss und unter Lichtausschluss vier Tage gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Suspension über Celite filtriert und es wird mit Dichlormethan nachgespült. Das Lösungsmittel wird am Rotationverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan).

**Habitus:** orangener Feststoff**Ausbeute:** 68 mg (0.15 mmol); 22% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans*-Isomer:  $\delta$  = 8.33 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.02 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.87 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 3.96 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.04 (q, **COOMe**), 149.73 (q, **C<sub>ar</sub>**), 134.34 (t, **C<sub>ar</sub>**), 133.60 (t, **C<sub>ar</sub>**), 133.05 (q, **C<sub>ar</sub>**), 130.61 (q, **C<sub>ar</sub>**), 119.57 (t, **C<sub>ar</sub>**), 52.76 (p, **CH<sub>3</sub>**) ppm.

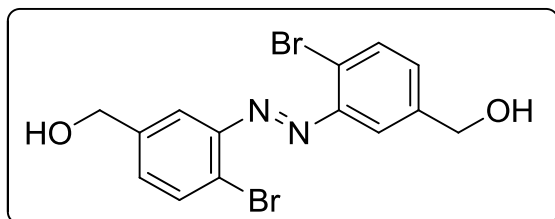
**HRMS (ESI+):** 456.9214 gefunden, 456.9217 berechnet für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_4]^+$ ; 478.9031 gefunden, 478.9036 berechnet für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{Na}]^+$ .

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 317 (4.08), 237 (4.54).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3083, 3036, 3000, 2950, 2848, 1924, 1717, 1681, 1586, 1436, 1397, 1311, 1281, 1240, 1205, 1186, 1137, 1102, 1036, 986, 923, 897, 841, 799, 759, 686 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 220 °C

## 5.3.6 2,2'-Dibrom-5,5'-bis(hydroxymethyl)azobenzol (16)

**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**Molare Masse:** 400.07 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>ρ</i> [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>15</b>	0.12	<b>56</b>		456.09		1.0
Lithiumaluminiumhydrid	0.30		<b>0.147</b>	37.95		2.5
(2 M in THF)						
Dichlormethan <sub>abs.</sub>			<b>12</b>			

**Durchführung:**

Der Azoester **15** wird in Dichlormethan unter Argonatmosphäre vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid bei 0 °C. Die Lösung wird drei Stunden gerührt. Nach vollständigem Umsatz werden Dichlormethan und destilliertes Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wird mittels einer Pipette entnommen und die wässrige Phase mehrere Male mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

**Habitus:** orangener Feststoff**Ausbeute:** 31 mg (0.08 mmol); 65% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, MeOD) *trans*-Isomer:  $\delta$  = 7.81 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.78 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.46 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 4.67 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, MeOD) *cis*-Isomer (Verhältnis *trans/cis*: 66/34):  $\delta$  = 7.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.11 (dd,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2.0 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.47 (dd,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2.0 Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.36 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, MeOD):  $\delta$  = 150.99 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 144.09 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.53 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.61 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 123.54 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 117.44 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 64.28 (s,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>)**: 400.9319 gefunden, 400.9318 berechnet für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_2]^+$ ; 422.9136 gefunden, berechnet für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br N}_2\text{O}_2\text{Na}]^+$  422.9138.

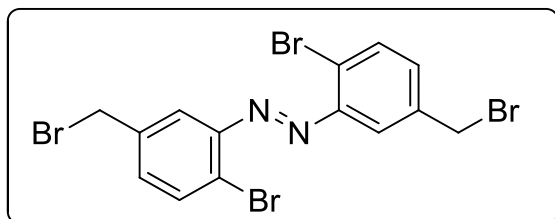
**UV/VIS**:  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 330 (3.99), 237 (4.04).

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3279, 2958, 2927, 1918, 1731, 1588, 1470, 1455, 1434, 1404, 1376, 1290, 1239, 1146, 1100, 1029, 983, 956, 900, 819, 753, 726  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt**: 206 °C



## 5.3.7 2,2'-Dibrom-5,5'-bis(brommethyl)azobenzol (17)



**Summenformel:** C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 525.86 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [ml]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>ρ</i> [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>16</b>	0.08	<b>31</b>		400.07		1.0
Triphenylphosphin	0.26	<b>69</b>		262.29		3.4
<i>N</i> -Bromsuccinimid	0.26	<b>47</b>		177.99		3.4
Tetrahydrofuran <sub>abs.</sub>			<b>11</b>			

**Durchführung:**

Das Azodiol **16** wird unter Argonatmosphäre in absolutem Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung wird auf 0 °C gekühlt. Danach erfolgt die Zugabe von Triphenylphosphin und *N*-Bromsuccinimid. Die Suspension wird vier Stunden gerührt. Anschließend wird über Kieselgel filtriert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Dichlormethan; 5/1→1/1).

**Habitus:** orangener Feststoff

**Ausbeute:** 21 mg (0.04 mmol); 52% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans*-Isomer: δ = 7.76 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.74 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.42 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 4.51 (s, 4 H, **CH<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *cis*-Isomer (Verhältnis *trans/cis*: 79/21): δ = 7.55 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.04 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 6.40 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 4.19 (s, 4 H, **CH<sub>2</sub>**) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.59 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.37 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.57 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.27 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126.47 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 118.75 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 32.04 (s,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

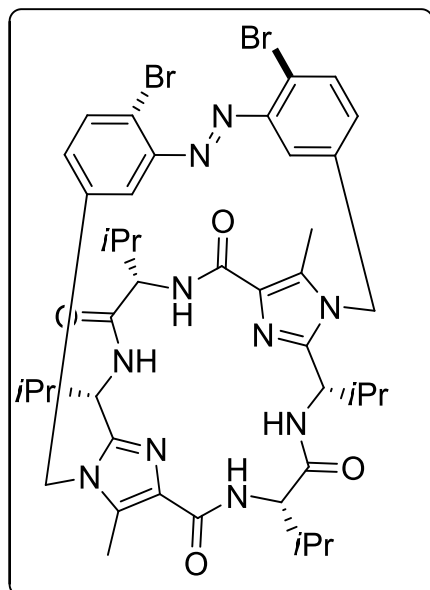
**HRMS (ESI+)**: 526.7582 gefunden, 526.7610 berechnet für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2\text{N}_2]^+$ .

**UV/VIS**:  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Methanol,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 323 (3.87), 234 (4.14).

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3077, 3048, 2958, 2927, 2859, 2414, 2357, 2303, 1918, 1747, 1727, 1585, 1468, 1441, 1388, 1378, 1362, 1276, 1261, 1235, 1210, 1146, 1072, 1030, 957, 903, 876, 828, 744, 723, 659  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt**: 238 °C

## 5.3.8 Dibromazobenzolsystem 2a



**Summenformel:**  $C_{42}H_{52}Br_2N_{10}O_4$

**Molare Masse:**  $920.73 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>9</b>	0.03	<b>17</b>		556.71		1.0
<b>17</b>	0.03	<b>18</b>		525.86		1.1
Cäsiumcarbonat	0.34	<b>111</b>		325.82		11.0
Acetonitril			<b>35</b>			

**Durchführung:**

Klammer **9** wird zu Azobenzol **17** in Acetonitril gegeben und unter Argonatmosphäre gerührt. Danach wird Cäsiumcarbonat bei Raumtemperatur hinzugegeben und es erfolgt ein sofortiges Eintauchen des Reaktionskolbens in ein 90 °C heißes Ölbad. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer teilweise entfernt. Danach erfolgt die Zugabe von 60 mL Dichlormethan und 15 mL destilliertem Wasser. Die Phasen werden separiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol; 75/25/1 → 75/25/4).

**Habitus:** orangener Feststoff

**Ausbeute:** 7 mg (0.01 mmol); 25% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans*-Isomer:  $\delta$  = 7.73 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.39 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 10.2 Hz, 2 H, **NH**), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.04 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 5.7 Hz, 2 H, **NH**), 5.71 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.32 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 18.0 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 4.99 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 18.0 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 4.90-4.87 (m, 2 H, **NHCHCH**), 4.61-4.57 (m, 2 H, **NHCHCH**), 2.58-2.51 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.32-2.28 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.26 (s, 6 H, **Imidazol-CH<sub>3</sub>**), 1.15-1.11 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.94-0.91 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *cis*-Isomer (Verhältnis *trans/cis*: 62/38):  $\delta$  = 7.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.4 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 6.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.6 Hz, 2 H, **NH**), 6.89 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 2.1 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 6.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 2 H, **NH**), 6.26 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 1.7 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.04 (m, 2 H, **NHCHCH**), 4.88 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 17.3 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 4.58 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 17.3 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 4.28-4.26 (m, 2 H, **NHCHCH**), 2.40 (s, 6 H, **Imidazol-CH<sub>3</sub>**), 2.19-2.17 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.12-2.11 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.17-1.15 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.91-0.90 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.35, 162.59, 153.24, 150.98, 145.53, 135.27, 130.46, 128.15, 118.35, 118.17, 116.15, 59.07, 51.50, 46.33, 37.85, 31.27, 29.87, 19.86, 18.92, 17.44, 10.11 ppm.

**HRMS (ESI+):** 921.2599 gefunden, 921.2597 berechnet für [C<sub>42</sub>H<sub>53</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; 943.2415 gefunden, 943.2416 berechnet für [C<sub>42</sub>H<sub>52</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Na]<sup>+</sup>.

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 311 (3.80), 222 (4.61).

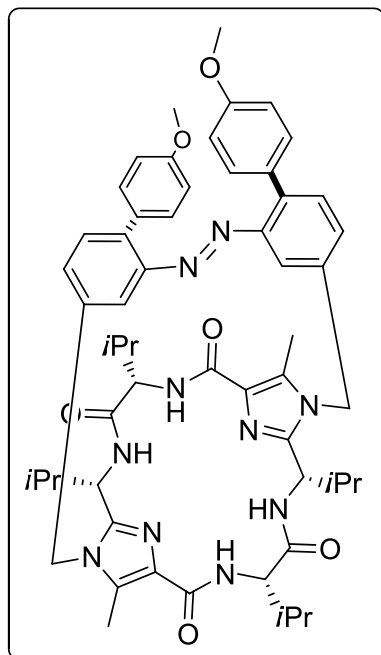
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3407, 3061, 2964, 1671, 1596, 1495, 1465, 1427, 1388, 1372, 1337, 1259, 1195, 1146, 1087, 1035, 990, 949, 891, 818, 772, 735, 685 cm<sup>-1</sup>.

**Schmelzpunkt:** > 300 °C

**CD:**  $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril, *trans*-Isomer:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon [\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}]$ ): 452 (+0.7), 396 (-1.3), 363 (+1.3), 249 (-38.5), 240 (-24.6), 228 (-45.1), 210 (+34.9); *cis*-Isomer:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon [\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}]$ ): 414 (-16.1), 252 (-46.5), 239 (+3.7), 227 (-48.8), 212 (+37.3).

**HPLC:** *trans*-Peak bei 4.2 min; *cis*-Peak bei 5.1 min (Nucleosil 100, C18, 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 8 mm; MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10).

### 5.3.9 Dimethoxyphenylazobenzolsystem 2b



**Summenformel:** C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>

**Molare Masse:** 975.19 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>2a</b>	0.009	<b>8</b>		920.73		1.0
4-Methoxyphenylboronsäure	0.090	<b>13</b>		151.96		10.0
Tetrakis(triphenylphosphin)- palladium[0]	0.001	<b>1.4</b>		1155.56		0.1
Dioxan <sub>abs.</sub>			<b>2.0</b>			
Kaliumcarbonat in H <sub>2</sub> O (gesättigt)			<b>0.2</b>			

#### Durchführung:

Azobenzolsystem **2a** wird unter Argonatmosphäre in Dioxan gelöst. Es erfolgt die Zugabe einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung und 4-Methoxyphenylboronsäure. Für 15 Minuten wird Argon in die Reaktionslösung eingeleitet. Danach erfolgt die Zugabe des Katalysators und es wird weitere zehn Minuten Argon eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluss gerührt und gleichzeitig mit UV-Licht ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Nach Abkühlen der Lösung werden 40 mL

Dichlormethan und 15 mL destilliertes Wasser hinzugefügt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird weitere dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Danach wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol; 75/25/1→75/25/4) und via HPLC aufgereinigt.

**Habitus:** orangener Feststoff

**Ausbeute:** 2 mg (0.002 mmol); 23% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans*-Isomer:  $\delta$  = 7.41 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.6 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.36 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.9 Hz, 2 H, **NH**), 7.30-7.28 (m, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 5.4 Hz, 2 H, **NH**), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.0 Hz, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 6.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.0 Hz, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.62 (s, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.33 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 17.5 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 5.05 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 17.5 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 4.88-4.86 (m, 2 H, **NHCHCH**), 4.61-4.57 (m, 2 H, **NHCHCH**), 3.77 (s, 6 H, **OCH<sub>3</sub>**), 2.62-2.52 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.35 (s, 6 H, **Imidazol-CH<sub>3</sub>**), 2.32-2.24 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.16-1.13 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 0.95-0.92 (m, 12 H, **CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.33, 162.73, 158.85, 152.14, 145.42, 136.52, 134.35, 132.07, 131.42, 131.20, 130.64, 130.10, 126.37, 114.91, 113.56, 58.97, 55.34, 51.57, 46.41, 32.68, 31.24, 19.93, 19.90, 19.77, 18.90, 18.84, 17.43, 10.04 ppm.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** 975.5187 gefunden, 975.5240 berechnet für [C<sub>56</sub>H<sub>67</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup>; 997.5005 gefunden, 997.5059 berechnet für [C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Na]<sup>+</sup>.

**UV/VIS:** c = 1·10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> in Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 322 (3.84), 245 (4.57).

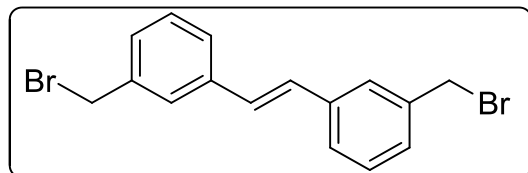
**CD:** c = 1·10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> in Acetonitril, *trans*-Isomer:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>]): 428 (+1.4), 280 (-5.8), 247 (-31.7), 236 (-20.5), 219 (-28.8), 195 (+78.4); *cis*-Isomer:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>]): 447 (-4.8), 283 (-4.5), 267 (+0.6), 235 (-18.0), 219 (-27.1), 195 (+92.1).

**HPLC:** *trans*-Peak bei 5.1 min; *cis*-Peak bei 6.0 min (Nucleosil 100, C18, 5 µm, 250 x 8 mm; MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10).



## 5.4 Synthesevorschriften des Stilbensystems 4

### 5.4.1 *trans*-3,3'-Bis(brommethyl)stilben (28)



**Summenformel:** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 366.09 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<i>trans</i> -3,3'-Dimethylstilben	0.24	<b>50</b>		208.30		1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	0.48	<b>85</b>		177.99		2.4
$\alpha,\alpha$ -Azoisobutyronitril		<b>3</b>				
Tetrachlorkohlenstoff			<b>8</b>			

#### Durchführung:

Das *trans*-3,3'-Dimethylstilben wird in Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Danach erfolgt unter Rühren die Zugabe von *N*-Bromsuccinimid. Die Suspension wird langsam auf Rückfluss erwärmt. Kurz vor Siedebeginn wird  $\alpha,\alpha$ -Azoisobutyronitril hinzugegeben und die Reaktionslösung wird unter Bestrahlung sieben Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan/Diethylether; 100/1→100/10) und anschließend in *n*-Hexan umkristallisiert.

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 13 mg (0.04 mmol); 15% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.55-7.54 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.46-7.44 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.35 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.31-7.29 (m, 2 H, C=CH), 7.11 (s, 2 H, H<sub>ar</sub>), 4.52 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 138.42 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 137.89 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.37 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.87 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.53 (t,  $\text{C}=\text{CH}$ ), 127.30 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126.78 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 33.54 (s,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

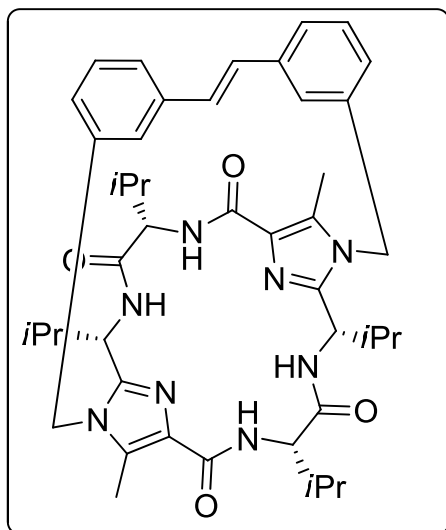
**GC-MS (EI+), m/z (%)**: 89 (46), 103 (67), 191 (68), 205 (63), 285 (100), 366 (59).

**UV/VIS**:  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 299 (4.45), 233 (4.61).

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3021, 2917, 2854, 1946, 1881, 1822, 1604, 1586, 1519, 1486, 1440, 1315, 1258, 1206, 1144, 1119, 1086, 1041, 999, 975, 964, 894, 879, 795, 739, 695  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt**: 141.2 °C

## 5.4.2 Stilbensystem 4



**Summenformel:**  $C_{44}H_{56}N_8O_4$

**Molare Masse:**  $760.97 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$V$ [mL]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>9</b>	0.036	<b>20</b>		556.71		1.0
<b>28</b>	0.036	<b>13</b>		366.09		1.0
Cäsiumcarbonat	0.289	<b>94</b>		325.82		8.0
Acetonitril			<b>25</b>			

**Durchführung:**

Stilben **28** wird zur Klammer **9** in Acetonitril gegeben und unter Argonatmosphäre gerührt. Danach wird Cäsiumcarbonat bei Raumtemperatur hinzugegeben und es erfolgt ein sofortiges Eintauchen des Reaktionskolbens in ein heißes Ölbad. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer teilweise entfernt. Danach erfolgt die Zugabe von 60 mL Dichlormethan und 15 mL destilliertem Wasser. Die Phasen werden separiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol; 75/25/0→75/25/1).

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 10 mg (0.013 mmol); 37% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans*-Isomer:  $\delta$  = 7.57 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 10.7 Hz, 2 H, NH), 7.32-7.28 (m, 4 H, H<sub>ar</sub>), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 5.6 Hz, 2 H, NH), 7.10 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.1 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 6.35 (s, 2 H, C=CH), 5.48 (s, 2 H, H<sub>ar</sub>), 5.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 17.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.00 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 4.0 Hz, 2 H, NHCHCH), 4.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 17.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.68 (dd,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 10.8 Hz,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 2 H, NHCHCH), 2.57-2.51 (m, 2 H, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.35-2.27 (m, 2 H, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.19 (s, 6 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.5 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.5 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *cis*-Isomer (Verhältnis *trans/cis*: 60/40):  $\delta$  = 7.33 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 9.5 Hz, 2 H, NH), 7.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.0 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 6.82 (s, 2 H, H<sub>ar</sub>), 6.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.5 Hz, 2 H, NH), 6.44 (s, 2 H, C=CH), 5.14 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 15.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.06-5.04 (m, 2 H, NHCHCH), 4.70 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 13.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.48-4.45 (m, 2 H, NHCHCH), 2.54-2.51 (m, 2 H, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.40 (s, 6 H, Imidazol-CH<sub>3</sub>), 2.36-2.20 (m, 2 H, CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.92-0.89 (m, 16 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 8 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.21, 162.64, 146.22, 138.14, 136.14, 135.47, 130.41, 129.33, 128.71, 125.78, 124.99, 122.16, 58.99, 51.52, 47.54, 32.98, 31.74, 19.85, 18.87, 18.75, 17.59, 10.26 ppm.

**HRMS (ESI<sup>+</sup>):** 761.4553 gefunden, 761.4497 berechnet für [C<sub>44</sub>H<sub>57</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan, *trans*-Isomer:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 301 (3.76), 240 (4.22).

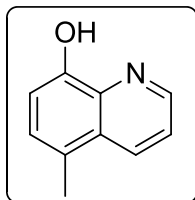
**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3366, 2962, 2927, 2871, 2364, 1979, 1662, 1593, 1506, 1460, 1426, 1388, 1371, 1348, 1306, 1219, 1195, 1140, 1084, 1049, 959, 887, 855, 783, 741, 695 cm<sup>-1</sup>.

**CD:**  $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril, *trans*-Isomer:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [ $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ]): 277 (+0.5), 256 (-52.1), 239 (-4.8), 225 (-44.2), 206 (+77.8); *cis*-Isomer:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [ $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ ]): 277 (+5.1), 256 (-45.6), 242 (-15.4), 231 (-35.2), 209 (+47.3).

**HPLC:** *trans*-Peak bei 3.6 min; *cis*-Peak bei 4.5 min (Nucleosil 100, C18, 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 8 mm; MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10).

## 5.5 Synthesevorschriften der Bipyridinsysteme 5a, 6 und 45

### 5.5.1 5-Methyl-8-hydroxychinolin (33)



**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO

**Molare Masse:** 159.18 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>ρ</i> [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
2-Amino-4-methylphenol	20.00	<b>2.46</b>		123.16		1.0
Glycerin	40.07	3.69	<b>2.96</b>	92.10		2.0
Natrium-3-nitrobenzolsulfonat	27.98	<b>6.3</b>		225.15		1.4
Wasser <sub>dest.</sub>			<b>6.5</b>			
Schwefelsäure <sub>konz.</sub>			<b>10.0</b>			

#### Durchführung:

Glycerin und Natriumnitrobenzolsulfonat werden bei Raumtemperatur unter Rühren zu verdünnter Schwefelsäure gegeben. Die Suspension wird langsam auf eine Temperatur von 65 °C erwärmt und 2-Amino-4-methylphenol portionsweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 165 °C erhitzt und fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Die braune Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 120 mL destilliertem Wasser verdünnt. Mit Hilfe von NH<sub>4</sub>OH wird neutralisiert. Der gelbbraune Niederschlag wird filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend mit Toluol gestrippt.

**Habitus:** brauner Feststoff

**Ausbeute:** 1.87 g (11.72 mmol); 59% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.21 (bs, 1 H, OH), 7.47 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.27 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.07 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 2.59 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.62 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 147.47 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.73 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.17 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.79 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.77 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 124.50 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.51 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 109.44 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 17.97 (p,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

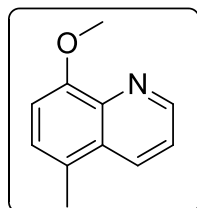
**GC-MS (EI+), m/z (%)**: 51 (10), 77 (17), 103 (11), 130 (65), 159 (100).

**UV/VIS**:  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 310 (3.51), 246 (4.33), 220 (4.12).

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu}$  = 3192, 3040, 2973, 2935, 2900, 2871, 2358, 1951, 1921, 1892, 1846, 1731, 1672, 1620, 1581, 1531, 1504, 1471, 1416, 1385, 1365, 1263, 1225, 1186, 1146, 1075, 1033, 967, 833, 782, 749, 696  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt**: 119.8 °C

## 5.5.2 Referenzmolekül 39



**Summenformel:** C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO

**Molare Masse:** 173.21 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>ρ</i> [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>33</b>	0.45	<b>72</b>		159.18		1.0
Kaliumcarbonat	0.90	<b>125</b>		138.21		2.0
Methyliodid	2.30	321	<b>0.141</b>	141.92	2.275	5.1
<i>N,N</i> -Dimethylformamid			<b>10.0</b>			

**Durchführung:**

Hydroxychinolin **33** wird in Dimethylformamid gelöst. Nach der Zugabe von Kaliumcarbonat wird Methyliodid hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird Kaliumacetat im Überschuss (46 Äq.) in die Lösung gegeben und die Suspension unter Rückfluss über Nacht gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 50 mL Essigsäureethylester und 15 mL destilliertem Wasser, die Phasen werden separiert. Die organische Phase wird zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester; 75/25) aufgereinigt.

**Habitus:** braunes Öl

**Ausbeute:** 12 mg (0.07 mmol); 15% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, 1 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.32 (d,



$^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$ , 1 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.07 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$ , 1 H, **H<sub>ar</sub>**), 4.10 (s, 3 H, **OCH<sub>3</sub>**), 2.63 (s, 3 H, **CH<sub>3</sub>**) ppm.

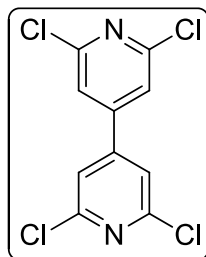
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 153.98$  (q, **C<sub>ar</sub>**), 148.82 (t, **C<sub>ar</sub>**), 140.50 (q, **C<sub>ar</sub>**), 132.82 (t, **C<sub>ar</sub>**), 128.61 (q, **C<sub>ar</sub>**), 126.89 (t, **C<sub>ar</sub>**), 125.89 (q, **C<sub>ar</sub>**), 121.42 (t, **C<sub>ar</sub>**), 107.26 (t, **C<sub>ar</sub>**), 56.04 (p, **OCH<sub>3</sub>**), 17.97 (p, **CH<sub>3</sub>**) ppm.

**HRMS (ESI+)**: 197.0714 gefunden, 196.0733 berechnet für  $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NONa}]^+$ .

**UV/VIS**:  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 315 (3.61), 243 (4.39).

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu} = 3067, 2955, 2926, 2840, 1775, 1678, 1626, 1603, 1574, 1504, 1467, 1462, 1440, 1383, 1365, 1311, 1268, 1246, 1215, 1199, 1162, 1149, 1103, 1076, 1033, 998, 956, 924, 821, 787, 728, 706, 697 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.5.3 2,2',6,6'-Tetrachlor-4,4'-bipyridin (35)



**Summenformel:** C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 293.96 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
2,6-Dichlor-4-iodpyridin	0.77	<b>210</b>		273.89		1.0
Palladium(II)acetat	0.03	<b>6</b>		224.29		0.04
Indium	0.34	<b>39</b>		114.80		0.44
Lithiumchlorid	1.44	<b>61</b>		42.39		1.9
1-Methyl-2-pyrrolidon <sub>abs.</sub>			<b>1.0</b>			

#### Durchführung:

2,6-Dichlor-4-iodpyridin und die weiteren Reagenzien werden in einer Reaktionskappe unter Argonatmosphäre vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 1-Methyl-2-pyrrolidon bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird langsam unter Rühren auf 100 °C erwärmt und sechs Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, erfolgt die Zugabe von 30 ml Dichlormethan. Die Lösung wird über Celite filtriert. Es wird mit Dichlormethan nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Dichormethan) aufgereinigt.

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 65 mg (0.22 mmol); 57% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.45 (s, 4 H, H<sub>ar</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.16$  (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $148.60$  (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $120.93$  (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ) ppm.

**HRMS (ESI+)**: 294.9125 gefunden, 294.9172 berechnet für  $[\text{C}_{10}\text{H}_5^{35}\text{Cl}_4\text{N}_2]^+$ .

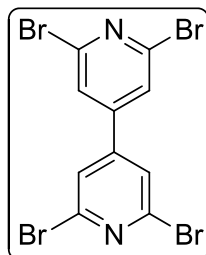
**GC-MS (EI+), m/z (%)**: 100 (18), 186 (27), 222 (23), 257 (18), 294 (100).

**UV/VIS**:  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 289 (3.76), 218 (4.42).

**IR (ATR)**:  $\tilde{\nu} = 3060, 2932, 1572, 1539, 1513, 1454, 1405, 1356, 1224, 1169, 1146, 1082, 1016, 983, 904, 868, 807, 724, 665 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt**:  $225.5 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.5.4 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-bipyridin (36)



**Summenformel:**  $C_{10}H_4Br_4N_2$

**Molare Masse:**  $471.77 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$V$ [mL]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>35</b>	0.34	<b>100</b>		293.96		1.0
Bromwasserstoff in Essigsäure (33 wt%)			<b>4.0</b>			
Essigsäure <sub>konz.</sub>			<b>1.0</b>			

#### Durchführung:

Bromwasserstoff in Essigsäure wird bei Raumtemperatur zu dem Tetrachlorbipyridin **35** in Essigsäure hinzugefügt und die Reaktionslösung wird über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 10 mL Diethylether. Die Suspension wird stark digeriert und das Lösungsmittel mit einer Spritze entfernt. Diese Aufreinigung wird noch zweimal wiederholt. Anschließend wird das restliche Lösungsmittel am Rotationverdampfer entfernt und das Produkt ohne weitere Aufreinigung für die Synthese verwendet.

**Habitus:** grauer Feststoff

**Ausbeute:** 145 mg (0.29 mmol); 90% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.62$  (s, 4 H, **H<sub>ar</sub>**) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 147.60$  (q, **C<sub>ar</sub>**), 142.21 (t, **C<sub>ar</sub>**), 124.99 (q, **C<sub>ar</sub>**) ppm.

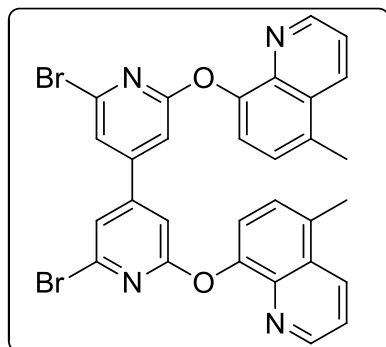
**HRMS (ESI-):** 470.6989 gefunden, 470.6984 berechnet für  $[\text{C}_{10}\text{H}_3^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2\text{N}_2]^-$ .

**UV/VIS:**  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 293 (3.76), 223 (4.47).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3052, 1562, 1539, 1529, 1503, 1393, 1348, 1215, 1190, 1163, 1119, 1097, 976, 902, 867, 813, 787, 761, 720 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:**  $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.5.5 2,2'-Dibrom-6,6'-dichinolin-4,4'-bipyridin **37**



**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

**Molare Masse:** 628.31 g mol<sup>-1</sup>

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	<i>ρ</i> [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>36</b>	0.24	<b>116</b>		471.77		1.0
<b>33</b>	1.32	<b>210</b>		159.19		5.5
Natriumhydrid (rein)	1.35	<b>32</b>		24.00		5.6
Dimethylsulfoxid <sub>abs.</sub>			<b>4.0</b>			

#### Durchführung:

Tetrabrombipyridin **36** wird in einem Reaktionskolben unter Argon vorgelegt und in Dimethylsulfoxid gelöst. Danach werden Chinolin **33** und Natriumhydrid zur Lösung hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann langsam auf eine Temperatur von 120 °C gebracht. Über einen Zeitraum von vier Stunden wird die Reaktionslösung bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen werden 50 mL Essigsäureethylester und 15 mL destilliertes Wasser hinzugegeben, die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit 10 mL Wasser, 15 mL 2 M Natronlauge und ein weiteres Mal mit 10 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester; 75/25) aufgereinigt.

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 82 mg (0.13 mmol); 54% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.86 (bs, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.49-7.47 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.42 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.08 (bs, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 2.72 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.54 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.94 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.79 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 147.56 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 140.06 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.40 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.14 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.05 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.43 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.13 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 120.23 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 116.34 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 107.80 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 53.59 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 18.70 (p,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

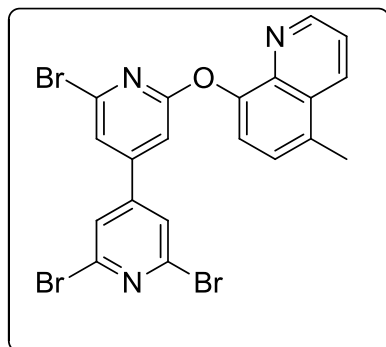
**HRMS (ESI+):** 629.0009 gefunden, 629.0008 berechnet für  $[\text{C}_{30}\text{H}_{21}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_4\text{O}_2]^+$ ; 650.9833 gefunden, 650.9827 berechnet für  $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{Na}]^+$ .

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 299 (4.19), 239 (4.68).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3094, 3037, 3006, 2973, 2950, 2921, 2863, 1606, 1573, 1550, 1509, 1500, 1470, 1447, 1403, 1385, 1353, 1325, 1308, 1259, 1241, 1224, 1210, 1170, 1143, 1108, 1092, 1063, 1026, 989, 978, 942, 909, 870, 853, 835, 792, 783, 760, 692, 651  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 260.3 °C

## 5.5.6 Referenzmolekül 40



**Summenformel:**  $C_{20}H_{12}Br_3N_3O$

**Molare Masse:**  $550.04 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>36</b>	0.20	<b>95</b>		471.77		1.0
<b>33</b>	0.87	<b>139</b>		159.19		4.4
Natriumhydrid (rein)	0.91	<b>21</b>		24.00		4.6
Dimethylsulfoxid <sub>abs.</sub>			<b>4.0</b>			

**Durchführung:**

Tetrabrombipyridin **36** wird in einen Reaktionskolben unter Argon vorgelegt und in Dimethylsulfoxid gelöst. Danach werden Chinolin **33** und Natriumhydrid zur Lösung hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird fünfzehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann langsam auf eine Temperatur von 120 °C gebracht. Es wird vier Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung werden 50 mL Essigsäureethylester und 15 mL destilliertes Wasser hinzugegeben, die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit 10 mL Wasser, 15 mL 2 M Natronlauge und ein weiteres Mal mit 10 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan/Essigsäureethylester; 75/25).

**Habitus:** weißer Feststoff



**Ausbeute:** 31 mg (0.06 mmol); 28% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.87 (bs, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.41 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.66-7.62 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.51-7.49 (m, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.45 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.33-7.30 (m, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.20 (bs, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 2.73 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.54 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.96 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.94 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.79 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 149.50 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 147.56 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 141.88 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 140.28 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.40 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.69 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.15 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.13 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 125.13 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 124.83 (q,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.43 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.12 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 120.02 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 116.13 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 108.10 (t,  $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 18.72 (p,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

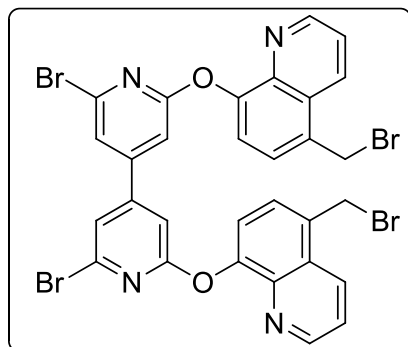
**HRMS (ESI+):** 548.8643 gefunden, 548.8637 berechnet für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{13}^{79}\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}]^+$ ; 571.8415 gefunden, 571.8403 berechnet für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{BrN}_3\text{ONa}]^+$ .

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 295 (4.01), 238 (4.56).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3071, 1915, 1688, 1631, 1591, 1552, 1522, 1502, 1473, 1454, 1415, 1368, 1294, 1277, 1233, 1212, 1283, 1148, 1064, 981, 904, 840, 791, 759, 694, 653  $\text{cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 255.9 °C

### 5.5.7 Dichinolin-Bipyridinbrücke 38



**Summenformel:**  $C_{30}H_{18}Br_4N_4O_2$

**Molare Masse:**  $786.11 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>37</b>	0.08	<b>47</b>		628.31		1.0
<i>N</i> -Bromsuccinimid	0.17	<b>29</b>		177.99		2.2
$\alpha,\alpha$ -Azoisobutyronitril		<b>6</b>				
Tetrachlorkohlenstoff			<b>8.0</b>			

#### Durchführung:

Dichinolinbipyridin **37** wird in Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Danach erfolgt unter Rühren die Zugabe von *N*-Bromsuccinimid. Die Suspension wird langsam auf Rückfluss erwärmt. Kurz vor Siedebeginn wird  $\alpha,\alpha$ -Azoisobutyronitril hinzugegeben und die Reaktionslösung unter Bestrahlung für zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Rückfluss weitere vier Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan→Dichlormethan/Essigsäureethylester; 75/25) aufgereinigt.

**Habitus:** gelblicher Feststoff

**Ausbeute:** 42 mg (0.05 mmol); 67 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.92 (bs, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.67 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.59 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**),

7.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.41 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.23-7.22 (bm, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 4.96 (s, 4 H, **CH<sub>2</sub>**) ppm.

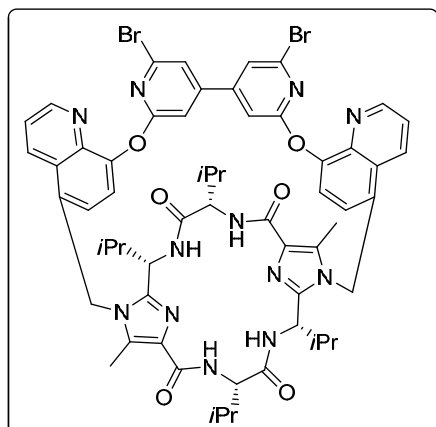
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.03$  (q, **C<sub>ar</sub>**), 150.26 (t, **C<sub>ar</sub>**), 150.14 (q, **C<sub>ar</sub>**), 149.99 (q, **C<sub>ar</sub>**), 140.04 (q, **C<sub>ar</sub>**), 133.13 (q, **C<sub>ar</sub>**), 131.30 (q, **C<sub>ar</sub>**), 128.45 (t, **C<sub>ar</sub>**), 128.10 (q, **C<sub>ar</sub>**), 122.04 (t, **C<sub>ar</sub>**), 120.71 (t, **C<sub>ar</sub>**), 116.79 (t, **C<sub>ar</sub>**), 108.36 (t, **C<sub>ar</sub>**), 108.05 (t, **C<sub>ar</sub>**), 30.65 (s, **CH<sub>2</sub>**) ppm.

**UV/VIS:**  $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 297 (3.89), 221 (4.45).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3035, 2925, 1692, 1627, 1586, 1546, 1524, 1502, 1472, 1453, 1415, 1367, 1291, 1271, 1228, 1210, 1153, 1067, 984, 906, 843, 821, 794, 755, 719, 695, 662 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 280.3 °C

### 5.5.8 Bipyridinsystem 5a



**Summenformel:**  $C_{58}H_{60}Br_2N_{12}O_6$

**Molare Masse:**  $1180.98 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$V$ [mL]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>9</b>	0.034	<b>19</b>		556.66		1.0
<b>38</b>	0.034	<b>27</b>		786.11		12.0
Cäsiumcarbonat	0.340	<b>111</b>		325.82		24.0
Acetonitril			<b>30</b>			

#### Durchführung:

Die Dichinolin-Bipyridinbrücke **38** wird zur Klammer **9** in Acetonitril gegeben und unter Argonatmosphäre gerührt. Danach wird Cäsiumcarbonat bei Raumtemperatur hinzugegeben und es erfolgt ein sofortiges Eintauchen des Reaktionskolbens in ein 90 °C heißes Ölbad. Die Reaktionslösung wird drei Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer teilweise entfernt. Danach erfolgt die Zugabe von 60 mL Dichlormethan und 15 mL destilliertem Wasser. Die Phasen werden separiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol; 75/25/1 → 75/25/10) und via HPLC aufgereinigt.

**Habitus:** weißer Feststoff

**Ausbeute:** 8.7 mg (0.007 mmol); 18% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.82 (bs, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.28 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.59 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.50 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.14-7.12 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{ar}}/\text{NH}$ ), 7.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2 H,  $\text{NH}$ ), 6.39 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.63 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.5$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.49-5.45 (m, 4 H,  $\text{CH}_2/\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.02-4.98 (m, 2 H,  $\text{NHCHCH}$ ), 4.38-4.35 (m, 2 H,  $\text{NHCHCH}$ ), 2.42-2.38 (m, 2 H,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.29-2.25 (m, 2 H,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.02 (s, 6 H,  $\text{Imidazol-CH}_3$ ), 1.18-1.14 (m, 18 H,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.02 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 6 H,  $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.29, 165.57, 163.24, 150.96, 150.61, 148.92, 148.70, 141.13, 140.99, 131.98, 130.98, 130.16, 129.33, 127.18, 124.93, 122.56, 122.43, 120.45, 104.70, 60.33, 53.57, 51.19, 43.52, 34.80, 30.18, 19.90, 19.44, 19.31, 10.07 ppm.

**HRMS (ESI+):** 1203.3015 gefunden, 1203.3006 berechnet für  $[\text{C}_{58}\text{H}_{60}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_{12}\text{O}_6\text{Na}]^+$ .

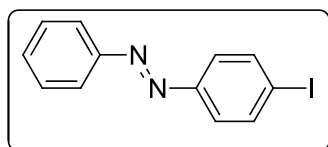
**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 300 (4.04), 233 (4.77).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2966, 2934, 2874, 1710, 1673, 1587, 1523, 1504, 1470, 1372, 1303, 1272, 1222, 1159, 1068, 988, 909, 838, 792, 762, 717, 691, 668, 652  $\text{cm}^{-1}$ .

**CD:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta \epsilon [\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}]$ ): 307 (-5.4), 251 (-49.4), 230 (+45.0).

**HPLC:** Peak bei 5.7 min (Nucleosil 100, C18, 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 8 mm; MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ : 90/10).

### 5.5.9 4-Iodazobenzol (43)



**Summenformel:**  $C_{12}H_9IN_2$

**Molare Masse:**  $308.12 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [g]	$V$ [ml]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g ml <sup>-1</sup> ]	Äq.
Nitrosobenzol	18.6	2.0		107.11		1.2
4-Iodanilin	15.5	3.4		219.03		1.0
Essigsäure <sub>konz.</sub>			130			

#### Durchführung:

Nitrosobenzol wird in Essigsäure gelöst und 4-Iodanilin bei Raumtemperatur hinzugefügt. Danach wird das Reaktionsgemisch bei einer Badtemperatur von 40 °C über Nacht gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf 500 mL destilliertes Wasser gegeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Ethanol umkristallisiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Essigsäure-ethylester/*n*-Hexan; 1/5) aufgereinigt.

**Habitus:** orangene Kristalle

**Ausbeute:** 453 mg (1.47 mmol); 9% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.92 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{H,H}$  = 1.4 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.87 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.7 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.26 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.2 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.54-7.49 (m, 3 H, **H<sub>ar</sub>**).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 152.60 (q, **C<sub>ar</sub>**), 152.09 (q, **C<sub>ar</sub>**), 138.50 (t, **C<sub>ar</sub>**), 138.03 (t, **C<sub>ar</sub>**), 131.03 (q, **C<sub>ar</sub>**), 129.30 (t, **C<sub>ar</sub>**), 129.06 (t, **C<sub>ar</sub>**), 124.61 (t, **C<sub>ar</sub>**), 123.11 (t, **C<sub>ar</sub>**), 122.53 (t, **C<sub>ar</sub>**), 120.59 (t, **C<sub>ar</sub>**), 97.79 (t, **C<sub>ar</sub>**) ppm.

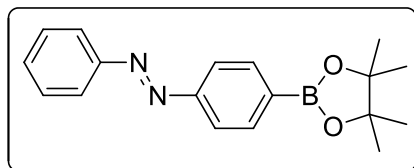
**HRMS (ESI+):** 308.9864 gefunden, 308.9883 berechnet für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{IN}_2]^+$ .

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in DCM,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 442 (2.83), 333 (4.23), 219 (3.84).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3057, 2981, 1808, 1755, 1682, 1564, 1473, 1439, 1392, 1336, 1294, 1277, 1248, 1218, 1186, 1149, 1101, 1067, 1050, 1016, 998, 968, 916, 837, 768, 702, 679 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 107.2 °C

### 5.5.10 4-Azobenzolboronsäureester 44



**Summenformel:**  $C_{18}H_{21}BN_2O_2$

**Molare Masse:**  $308.19 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$V$ [mL]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>43</b>	1.15	<b>354</b>		308.12		1.0
Bis(pinacolato)dibor	1.60	<b>406</b>		253.94		1.4
PdCl <sub>2</sub> (dppf)*CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.15	<b>123</b>		816.64		0.13
Kaliumacetat	2.55	<b>250</b>		98.14		2.2
Dioxan <sub>abs.</sub>			<b>10</b>			

#### Durchführung:

Bis(pinacolato)dibor wird zu einem Gemisch aus Kaliumacetat und Azobenzol **43** in Dioxan unter Argon hinzugefügt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wird Argon in die Suspension eingeleitet. Danach erfolgt die Zugabe des Katalysators, die Badtemperatur wird auf 90 °C eingestellt und das Gemisch über Nacht gerührt. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Essigsäureethylester/*n*-Hexan; 1/20) gereinigt.

**Habitus:** orangener Feststoff

**Ausbeute:** 93 mg (0.30 mmol); 26% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.97-7.89 (m, 6 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.54-7.47 (m, 3 H, **H<sub>ar</sub>**), 1.38 (s, 12 H, **CH<sub>3</sub>**) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154.51 (q, **C<sub>ar</sub>**), 152.87 (q, **C<sub>ar</sub>**), 135.80 (t, **C<sub>ar</sub>**), 131.33 (t, **C<sub>ar</sub>**), 129.26 (t, **C<sub>ar</sub>**), 123.11 (t, **C<sub>ar</sub>**), 122.13 (t, **C<sub>ar</sub>**), 84.23 (q, **C<sub>ar</sub>**), 25.08 (p, **C<sub>ar</sub>**) ppm.



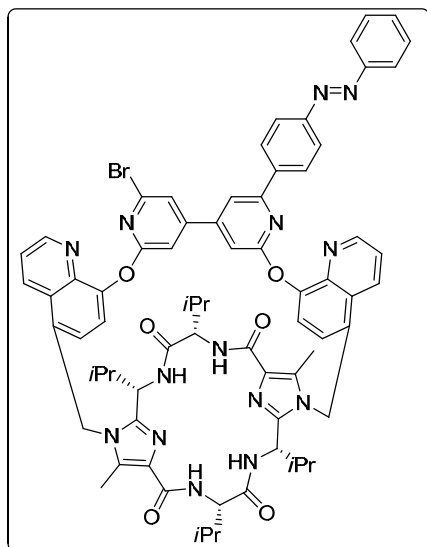
**HRMS (ESI+):** 309.1742 gefunden, 309.1772 berechnet für  $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{O}_2]^+$ .

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in DCM,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \varepsilon$ ) = 446 (2.94), 325 (4.49), 219 (4.37).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3064, 3043, 2981, 2926, 2853, 1603, 1570, 1503, 1484, 1465, 1443, 1397, 1356, 1335, 1302, 1273, 1211, 1165, 1140, 1116, 1088, 1013, 999, 963, 926, 858, 850, 833, 799, 770, 688, 665 \text{ cm}^{-1}$ .

**Schmelzpunkt:** 103.6 °C

## 5.5.11 Azobipyridinsystem 6



**Summenformel:**  $C_{70}H_{69}BrN_{14}O_6$

**Molare Masse:**  $1282.29 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>V</i> [mL]	<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>5a</b>	0.007	<b>8</b>		1180.89		1.0
<b>44</b>	0.058	<b>18</b>		308.19		8.3
Tetrakis(triphenylphosphin)- palladium[0]	0.002	<b>3</b>		1155.56		0.3
Dioxan <sub>abs.</sub>			<b>2.0</b>			
Kaliumcarbonat in H <sub>2</sub> O (gesättigt)			<b>0.2</b>			

**Durchführung:**

Azoboronester **44** wird unter Argonatmosphäre in Dioxan gelöst. Danach werden der Katalysator und die wässrige Kaliumcarbonat-Lösung hinzugegeben. Abschließend erfolgt die Zugabe des Bipyridinsystems **5a** und die Lösung wird auf 60 °C Badtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Abkühlen der Lösung werden 30 mL Essigsäureethylester und 5 mL destilliertes Wasser hinzugefügt. Die Phasen werden separiert. Die wässrige Phase wird zweimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Danach wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und

das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäure-ethylester/Methanol; 75/25/1→75/25/3) und mittels HPLC aufgereinigt.

**Habitus:** orangener Feststoff

**Ausbeute:** 1.3 mg (0.001 mmol); 14% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.84-8.82 (m, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.29-8.26 (m, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.01 (m, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.55-7.46 (m, 7 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, **NH**), 6.95-6.91 (m, 2 H, **NH**), 6.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1 H, **H<sub>ar</sub>**), 6.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 1 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.62-5.58 (m, 4 H, **CH<sub>2</sub>/2 H<sub>ar</sub>**), 5.52-5.45 (m, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 5.01-4.95 (m, 2 H, **NHCHCH**), 4.41-4.37 (m, 2 H, **NHCHCH**), 2.43-2.38 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.32-2.27 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.06 (s, 3 H, **Imidazol-CH<sub>3</sub>**), 2.04 (s, 3 H, **Imidazol-CH<sub>3</sub>**), 1.18-1.15 (m, 18 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 1.03-1.02 (m, 6 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.51, 171.47, 166.14, 165.63, 163.23, 163.18, 156.67, 153.35, 152.89, 152.62, 150.90, 150.86, 149.89, 149.54, 149.17, 148.65, 148.61, 141.39, 141.09, 139.97, 139.39, 132.18, 132.09, 131.37, 131.07, 130.95, 130.93, 130.16, 129.11, 129.00, 128.93, 128.82, 128.23, 127.89, 127.17, 127.14, 125.07, 124.87, 122.49, 122.39, 122.35, 120.74, 116.92, 113.47, 104.94, 104.74, 71.95, 70.75, 60.29, 60.25, 52.71, 51.22, 51.18, 43.66, 43.52, 34.80, 34.74, 34.36, 32.08, 29.75, 29.28, 27.33, 22.84, 19.92, 19.48, 19.24, 14.28, 10.17, 10.15, 10.08 ppm.

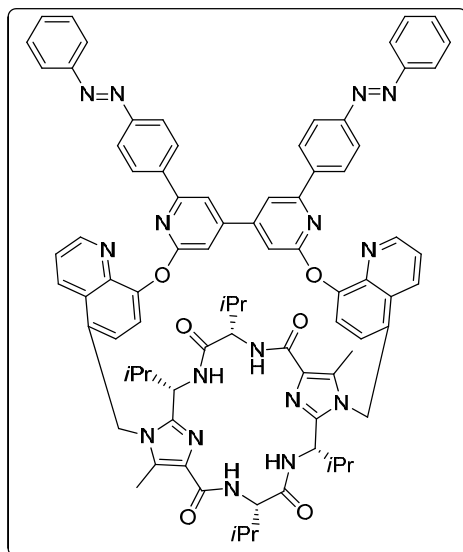
**HRMS (ESI+):** 1305.4626 gefunden, 1305.4585 berechnet für [C<sub>70</sub>H<sub>69</sub><sup>81</sup>BrN<sub>14</sub>O<sub>6</sub>Na]<sup>+</sup>.

**UV/VIS:** c = 6·10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup> in Dichlormethan,  $\lambda_{\max}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 347 (4.17), 318 (4.10), 304 (4.10), 234 (4.68).

**CD:** c = 6·10<sup>-5</sup> molL<sup>-1</sup> in Dichlormethan,  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>]): 342 (-6.0), 298 (+0.4), 238 (-43.9), 228 (+33.1).

**HPLC:** *trans*-Peak bei 10.6 min; *cis*-Peak bei 5.3 min (Nucleosil 100, C18, 5 µm, 250 x 8 mm; MeOH/H<sub>2</sub>O: 90/10).

## 5.5.12 Diazobipyridinsystem 45



**Summenformel:**  $C_{82}H_{78}N_{16}O_6$

**Molare Masse:**  $1383.60 \text{ g mol}^{-1}$

Substanz	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$V$ [mL]	$M$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]	Äq.
<b>5a</b>	0.009	<b>11</b>		1180.89		1.0
<b>44</b>	0.090	<b>29</b>		308.19		10.0
Tetrakis(triphenylphosphin)- palladium[0]	0.0001	<b>1.4</b>		1155.56		0.01
Dioxan <sub>abs.</sub>			<b>2.0</b>			
Kaliumcarbonat in H <sub>2</sub> O (gesättigt)			<b>0.2</b>			

**Durchführung:**

Azobenzol **44** wird unter Argonatmosphäre in Dioxan gelöst. Es erfolgt die Zugabe der wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung und des Bipyridinsystems **5a**. Für fünfzehn Minuten wird Argon in die Reaktionslösung eingeleitet. Danach erfolgt die Zugabe des Katalysators und es wird für zehn Minuten Argon eingeleitet. Abschließend wird die Lösung bei 90 °C für fünf Stunden gerührt. Nach Abkühlen der Lösung werden 40 mL Dichlormethan und 15 mL destilliertes Wasser hinzugefügt. Die Phasen werden separiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Danach wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend

wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol; 75/25/1→75/25/4) und mittels HPLC aufgereinigt.

**Habitus:** orangener Feststoff

**Ausbeute:** 2.1 mg (0.0015 mmol); 17% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans/trans*-Isomer:  $\delta$  = 8.85 (bs, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.34 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 8.03 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.95 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.64 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.55-7.52 (m, 6 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.50-7.48 (m, 4 H, **H<sub>ar</sub>**), 7.20 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, **NH**), 7.08 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 2 H, **NH**), 6.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.75 (s, 2 H, **H<sub>ar</sub>**), 5.64 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 16.7 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 5.49 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 16.7 Hz, 2 H, **CH<sub>2</sub>**), 5.02-5.00 (m, 2 H, **NHCHCH**), 4.43-4.41 (m, 2 H, **NHCHCH**), 2.44-2.41 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.33-2.30 (m, 2 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**), 2.07 (s, 6 H, **Imidazol-CH<sub>3</sub>**), 1.17-1.14 (m, 24 H, **CHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) *trans/trans*-Isomer:  $\delta$  = 170.77, 165.23, 162.43, 155.78, 152.54, 152.13, 150.64, 150.02, 150.00, 149.01, 147.79, 140.64, 139.44, 139.39, 130.57, 129.40, 128.51, 128.17, 127.49, 126.35, 122.58, 122.36, 121.66, 119.98, 113.09, 104.53, 69.97, 59.45, 50.41, 42.89, 33.90, 31.31, 29.46, 29.09, 22.08, 19.14, 18.69, 18.51, 18.45, 13.51, 9.40 ppm.

**HRMS (ESI+):** 1405.6184 gefunden, 1405.6182 berechnet für [C<sub>82</sub>H<sub>78</sub>N<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Na]<sup>+</sup>.

**UV/VIS:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 347 (4.31), 233 (4.58).

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2960, 2924, 2854, 1723, 1672, 1591, 1543, 1504, 1469, 1409, 1388, 1367, 1302, 1250, 1215, 1179, 1156, 1100, 1065, 1019, 926, 890, 841, 823, 795, 769, 734, 723, 688, 667, 652 cm<sup>-1</sup>.

**CD:**  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  in Dichlormethan,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>cm<sup>-1</sup>]): 374 (+7.7), 329 (-18.9), 238 (-41.8), 228 (+22.2).

**HPLC:** *trans/trans*-Peak bei 6.4 min; *trans/cis*-Peak bei 4.4 min; *cis/cis*-Peak bei 3.5 min (Nucleosil 100, C18, 5  $\mu$ m, 250 x 8 mm; MeOH/H<sub>2</sub>O: 98/2).

## 6. Literatur

- [1] a) B. L. Feringa, W. R. Browne (Eds.), *Molecular Switches, Volume 1: Second, Completely Revised and Enlarged Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.  
b) B. L. Feringa, W. R. Browne (Eds.), *Molecular Switches, Volume 2: Second, Completely Revised and Enlarged Edition*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.  
c) P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, V. Balzani, *Photochemical & photobiological sciences: Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **2010**, 9, 1561-1573.  
d) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2006**, 119, 72-196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 46, 72-191.  
e) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 504-513.
- [2] a) C. Clavel, C. Romuald, E. Brabet, F. Coutrot, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2982-2989.  
b) L. Xie, H. Zheng, W. Ye, S. Qiu, Z. Lin, L. Guo, B. Qiu, G. Chen, *Analyst* **2013**, 138, 688-692.  
c) Y.-M. Zhang, M. Han, H.-Z. Chen, Y. Zhang, Y. Liu, *Org. Lett.* **2013**, 15, 124-127.  
d) Z. Erno, A. M. Asadirad, V. Lemieux, N. R. Branda, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 2787-2792.  
e) R. R. Koner, S. Sinha, S. Kumar, C. K. Nandi, S. Ghosh, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2302-2307.  
f) T. Huang, J. Zhao, M. Feng, A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, H. Petek, *Nano Lett.* **2011**, 11, 5327-5332.  
g) T. Leoni, O. Guillermet, H. Walch, V. Langlais, A. Scheuermann, J. Bonvoisin, S. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 216103-216104.  
h) L. Óvári, Y. Luo, F. Leyssner, R. Haag, M. Wolf, P. Tegeder, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 0447071-0447078.  
i) J. Vachon, M. Mayoral, D. Ayme-Perrot, S. B. Schougaard, *ECS Trans.* **2009**, 19, 113-119.
- [3] a) F. Berger, C. Keller, R. Lipowsky, S. Klumpp, *Cell. Mol. Bioeng.* **2013**, 6, 48-64.  
b) C. Garcia-Iriepa, M. Marazzi, F. Zapata, A. Valentini, D. Sampedro, L. M. Frutos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1389-1396.



- c) R. A. Pavlick, K. K. Dey, A. Sirjoosingh, A. Benesi, A. Sen, *Nanoscale* **2013**, 5, 1301-1304.
- d) U. G. E. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverria, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, S. W. Hla, *Nature Nanotechnol.* **2013**, 8, 46-51.
- e) A. Cnossen, L. Hou, M. M. Pollard, P. V. Wesenhagen, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17613-17619.
- f) Y. Amatatsu, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 13611-13618.
- g) A. S. Lubbe, N. Ruangsapapichat, G. Caroli, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8599-8610.
- h) V. M. Rozenbaum, T. Y. Korochkova, A. A. Chernova, M. L. Dekhtyar, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2011**, 83, 0511201-05112010.
- i) T. Sanchez, D. Welch, D. Nicastro, Z. Dogic, *Science* **2011**, 333, 456-459.
- [4] a) A. Rescifina, U. Chiacchio, A. Corsaro, G. Romeo, *Curr. Org. Chem.* **2012**, 16, 127-160.
- b) D. D. Guenbas, A. M. Brouwer, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 5724-5735.
- c) L. Zhu, H. Yan, X.-J. Wang, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10168-10175.
- d) K. Zhu, V. N. Vukotic, N. Noujeim, S. J. Loeb, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 3265-3271.
- e) Y. Tokunaga, M. Kawabata, N. Matsubara, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 4948-4953.
- f) J. Berna, M. Alajarin, R.-A. Orenes, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10741-10747.
- g) F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4124-4134.
- h) S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2279-2294.
- i) S. Saha, A. H. Flood, J. F. Stoddart, S. Impellizzeri, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12159-12171.
- j) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, 440, 512-515.
- [5] Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1723-1724.
- [6] M. Natali, S. Giordani, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4010-4029.
- [7] a) P. K. Hashim, R. Thomas, N. Tamaoki, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 7304-7312.
- b) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6539-6543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6415-6418.

- c) T. Muraoka, K. Kinbara, Y. Kobayashi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5612-5613.
- [8] a) H. Rau, E. Lueddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616-1620.  
b) H. Rau, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 248-258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 224-235.
- [9] a) X. Tong, M. Pelletier, A. Lasia, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3652-3655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3596-3599.  
b) C. Nonnenberg, H. Gaub, I. Frank, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 1455-1461.  
c) C. R. Crecca, A. E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8188-8203.  
d) R. F. Standaert, S. B. Park, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7952-7966.  
e) B. Jousselme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297-5306.  
f) P. Hamm, S. M. Ohline, W. Zinth, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 519-529.  
g) H. Rau, S. Yu-Quan, *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, *42*, 321-327.  
h) R. H. Dyck, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2326-2345.
- [10] M. C. Basheer, Y. Oka, M. Mathews, N. Tamaoki, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3489-3496.
- [11] K. Takaishi, A. Muranaka, M. Kawamoto, M. Uchiyama, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 276-279.
- [12] Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2595-2598.
- [13] S. Thies, H. Sell, C. Schutt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243-16250.
- [14] O. Sadovski, A. A. Beharry, F. Zhang, G. A. Woolley, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1512-1514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1484-1486.
- [15] a) D. Bleger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597-20600.  
b) A. A. Beharry, O. Sadovski, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684-19687.
- [16] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594-15595.
- [17] a) H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1-7.  
b) S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough, G. A. Woolley, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6558-6561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6452-6455.

- [18] J. Rebek, Jr., J. E. Trend, R. V. Wattley, S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4333-4337.
- [19] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657-3658.
- [20] G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3691-3694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3635-3638.
- [21] G. H. Christie, J. Kenner, *J. Chem. Soc., Trans.* **1922**, *121*, 614-620.
- [22] G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4476-4479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4397-4399.
- [23] C. Tepper, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8060-8065.
- [24] a) L. Ma, R. Jin, Z. Bian, C. Kang, Y. Chen, J. Xu, L. Gao, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13168-13172.  
b) R. M. Meudtner, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5004-5008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4926-4930.  
c) S. Zahn, J. W. Canary, *Science* **2000**, *288*, 1404-1407.
- [25] J. M. Suk, V. R. Naidu, X. Liu, M. S. Lah, K. S. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13938-13941.
- [26] S. Reichert, B. Breit, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 899-902.
- [27] G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9474-9477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9286-9289.
- [28] a) C. Gao, S. Silvi, X. Ma, H. Tian, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16911-16921.  
b) R. J. Abraham, P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3472-3478.
- [29] a) G. Haberhauer, T. Oeser, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6718-6726.  
b) Á. Pintér, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11061-11068.
- [30] N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, 939-942.
- [31] H. J. Shine, H. Zmuda, H. Kwart, A. G. Horgan, M. Brechbiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5181-5184.
- [32] P. Fatas, E. Longo, F. Rastrelli, M. Crisma, C. Toniolo, A. I. Jimenez, C. Cativiela, A. Moretto, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12606-12611.
- [33] K. Takaishi, M. Kawamoto, K. Tsubaki, T. Furuyama, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1778-1782.
- [34] H. M. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.

- [35] H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York - London **1967**.
- [36] T. Cusati, G. Granucci, M. Persico, G. Spighi, *J. Chem Phys* **2008**, *128*, 1943121-1943129.
- [37] T. Pancur, F. Renth, F. Temps, B. Harbaum, A. Krüger, R. Herges, C. Näther, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1985-1989.
- [38] a) K. Takaishi, M. Kawamoto, A. Muranaka, M. Uchiyama, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3252-3255.  
b) K. Takaishi, M. Kawamoto, K. Tsubaki, T. Wada, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5723-5726.
- [39] J. M. Rodier, A. B. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10791-10795.
- [40] J. Hayakawa, A. Momotake, T. Arai, *Chem. Commun.* **2003**, 94-95.
- [41] S. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1041-1053.
- [42] a) Y. O. Jung, J. H. Lee, J. Kim, M. Schmidt, K. Moffat, V. Srajer, H. Ihee, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 212-220.  
b) M. Uda, A. Momotake, T. Arai, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3021-3024.  
c) M. Uda, T. Mizutani, J. Hayakawa, A. Momotake, M. Ikegami, R. Nagahata, T. Arai, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *76*, 596-605.  
d) R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4536-4544.
- [43] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4273-4277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4178-4182.
- [44] H. H. Hörhold, A. Müller, J. H. Ozegowski, *J. Prakt. Chem.* **1975**, *317*, 877-880.
- [45] N. N. Adarsh, P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3039-3060.
- [46] P. Satir, S. T. Christensen, *Histochem. Cell Biol.* **2008**, *129*, 687-693.
- [47] H.-H. Perkampus, *UV-vis atlas of organic compounds*, Wiley & Sons, Weinheim **1992**.
- [48] K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley-Interscience, New York **1987**.
- [49] L. Xue, H. H. Wang, X. J. Wang, H. Jiang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4310-4318.
- [50] S. Ernst, G. Haberhauer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13406-13416.

## 7. Anhang

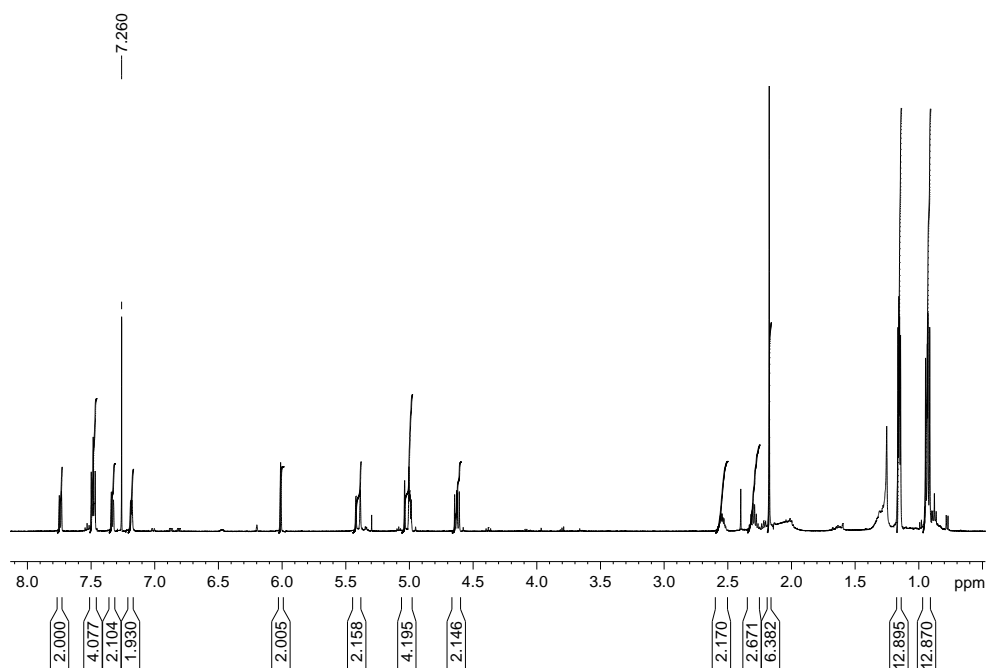
### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional
abs.	absolut
Äq.	Äquivalent(e)
AIBN	Azoisobutyronitril
ar	aromatisch
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphin)-1,1'-binaphthyl
BINOL	2,2'-Bis(diphenylhydroxy)-1,1'-binaphthyl
CD	Circular Dichroismus
d. Th.	der Theorie
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d.h.	das heißt
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
ESI	Elektronensprayionisation
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HR-MS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i>
IR	Infrarot
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	Molekül (bei Massenspektrometrie)
M <sup>2+</sup>	zweiwertiges Metallion
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
pH	<i>Potentia Hydrogenii</i>
ppm	<i>parts per million</i>

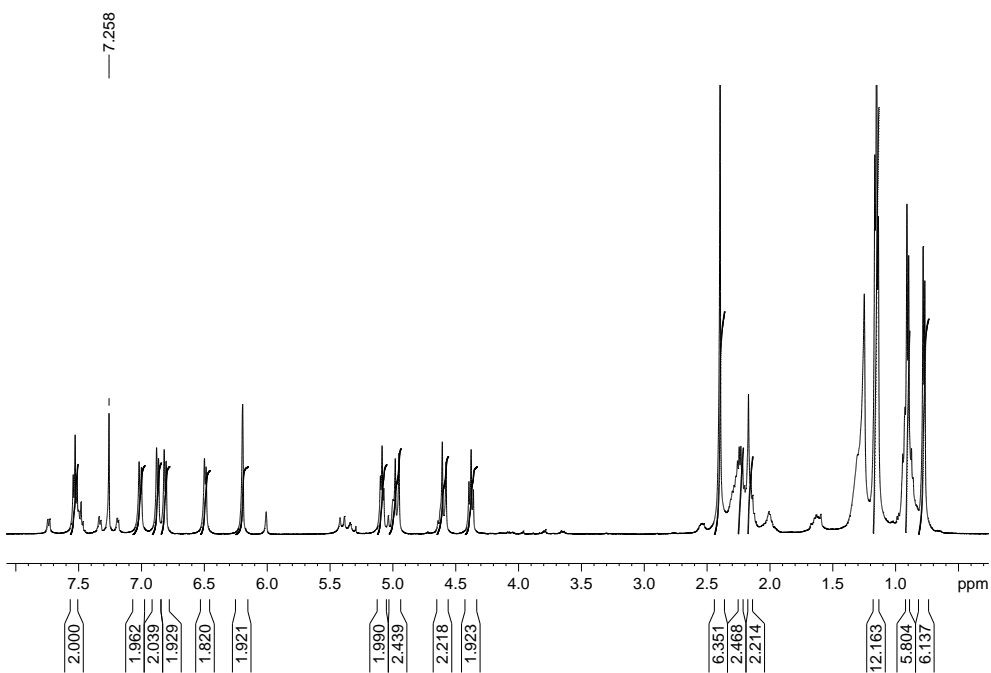
RT	Raumtemperatur
SC	Säulenchromatographie
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Triflat
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar
z.B.	zum Beispiel
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
$\Delta$	Erhitzen

## 7.2 $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

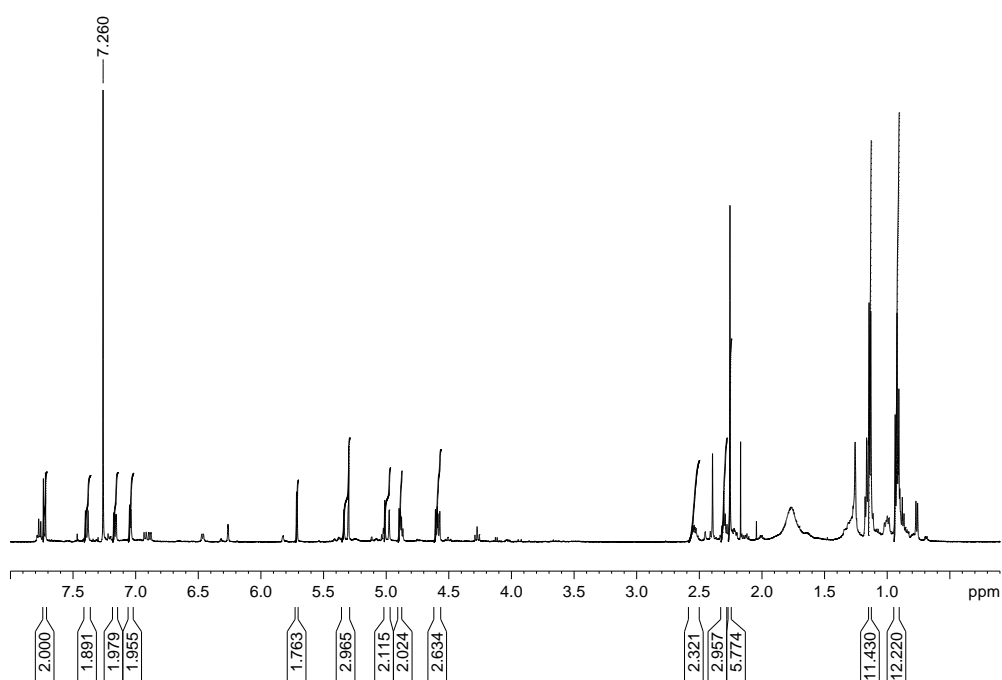
- trans*-1 in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)



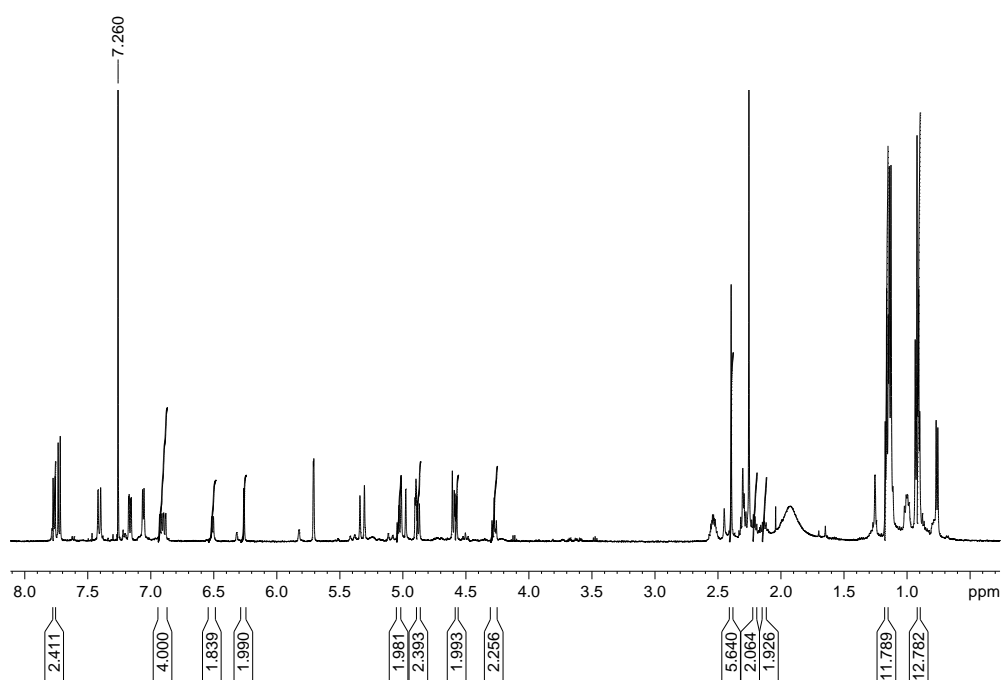
- cis*-1 in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)



- *trans*-**2a** in CDCl<sub>3</sub> (500 MHz)

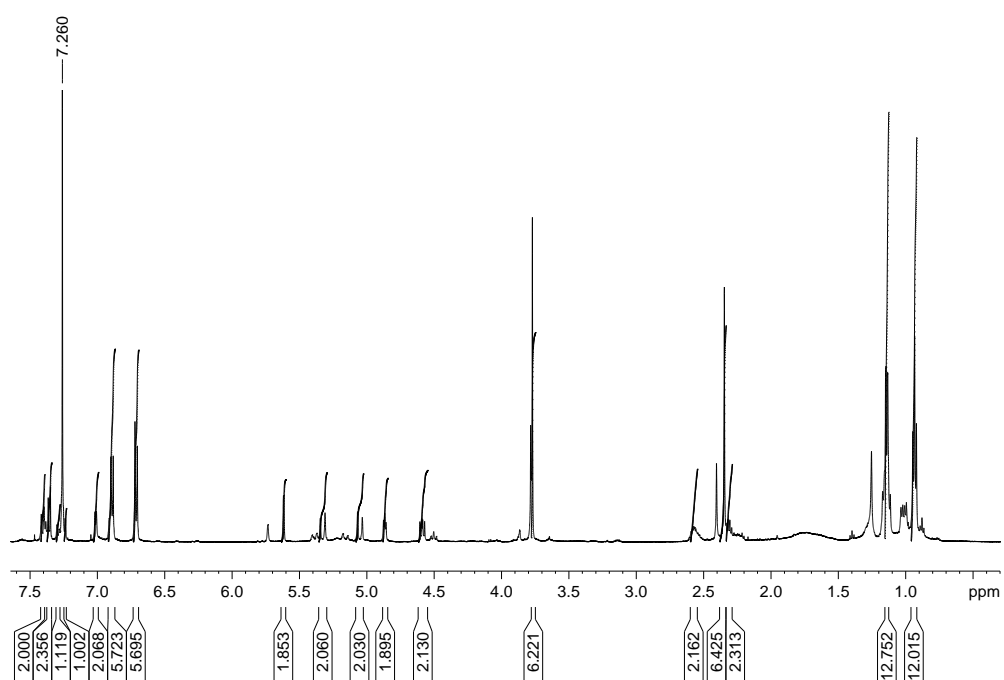


- *cis*-**2a** in CDCl<sub>3</sub> (500 MHz)

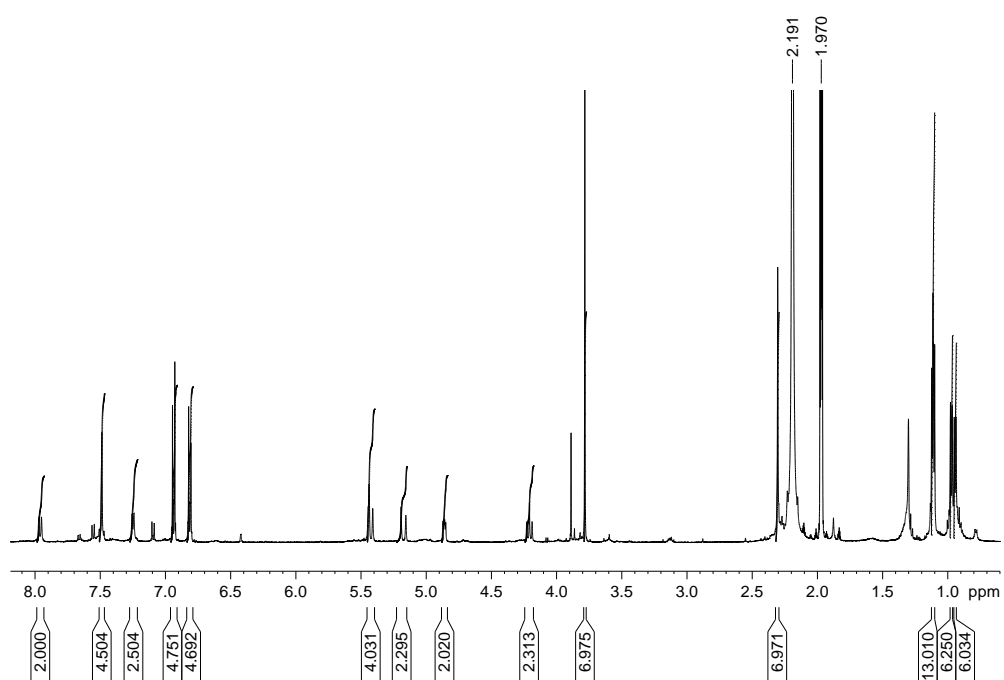




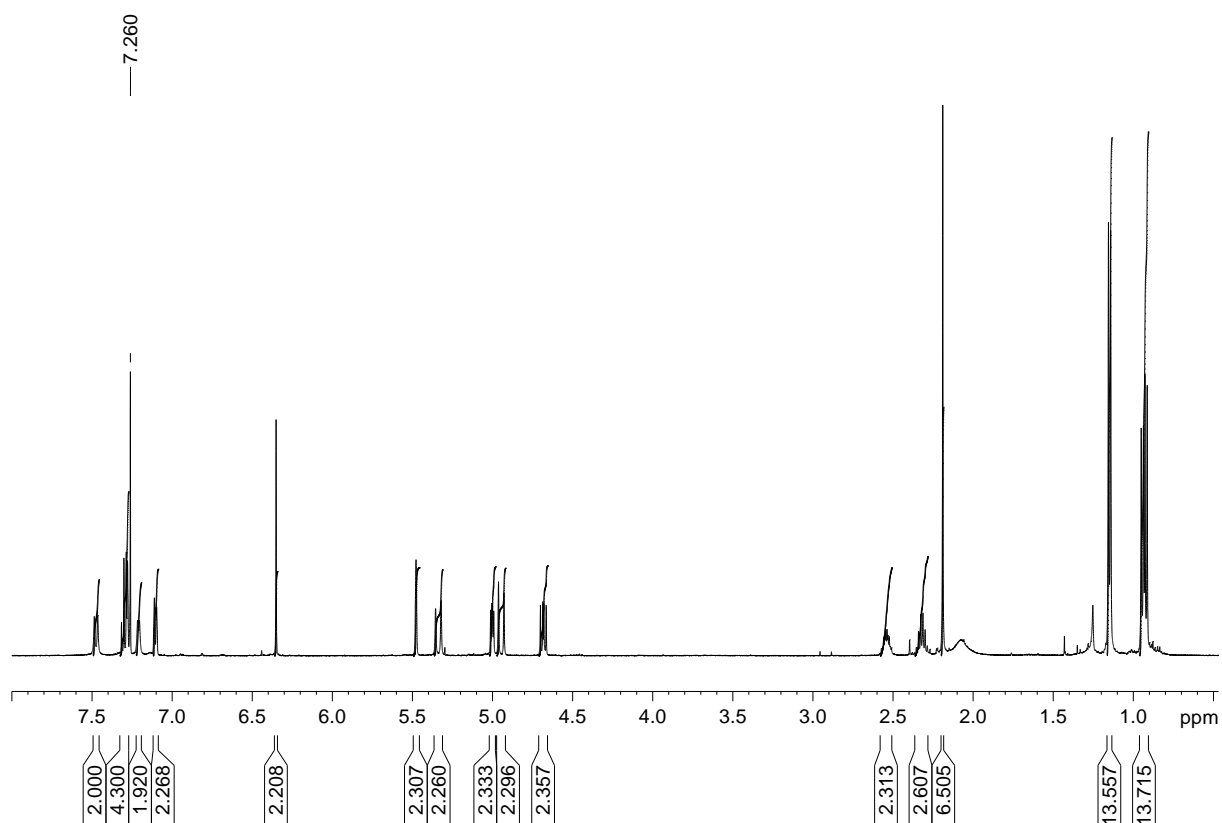
- *trans*-**2b** in CDCl<sub>3</sub> (500 MHz)



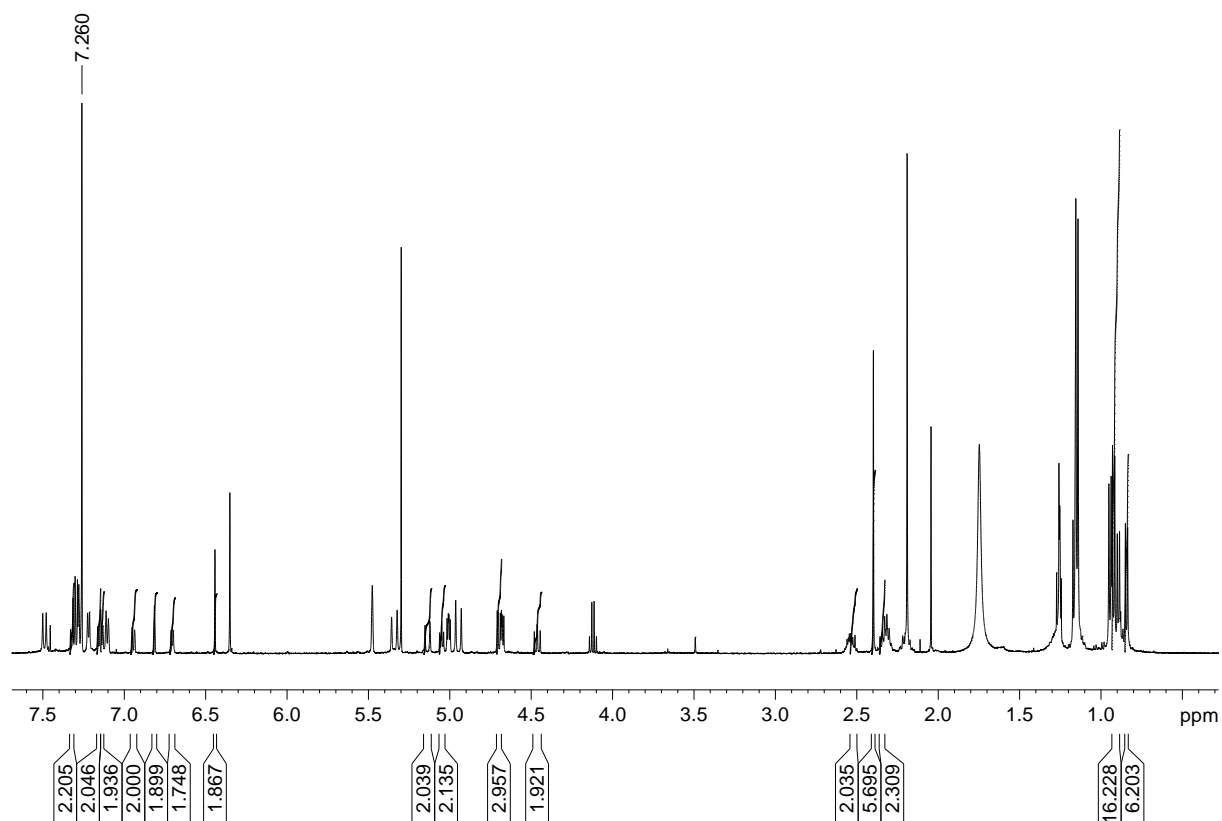
- *trans*-**2b** in CD<sub>3</sub>CN (500 MHz)



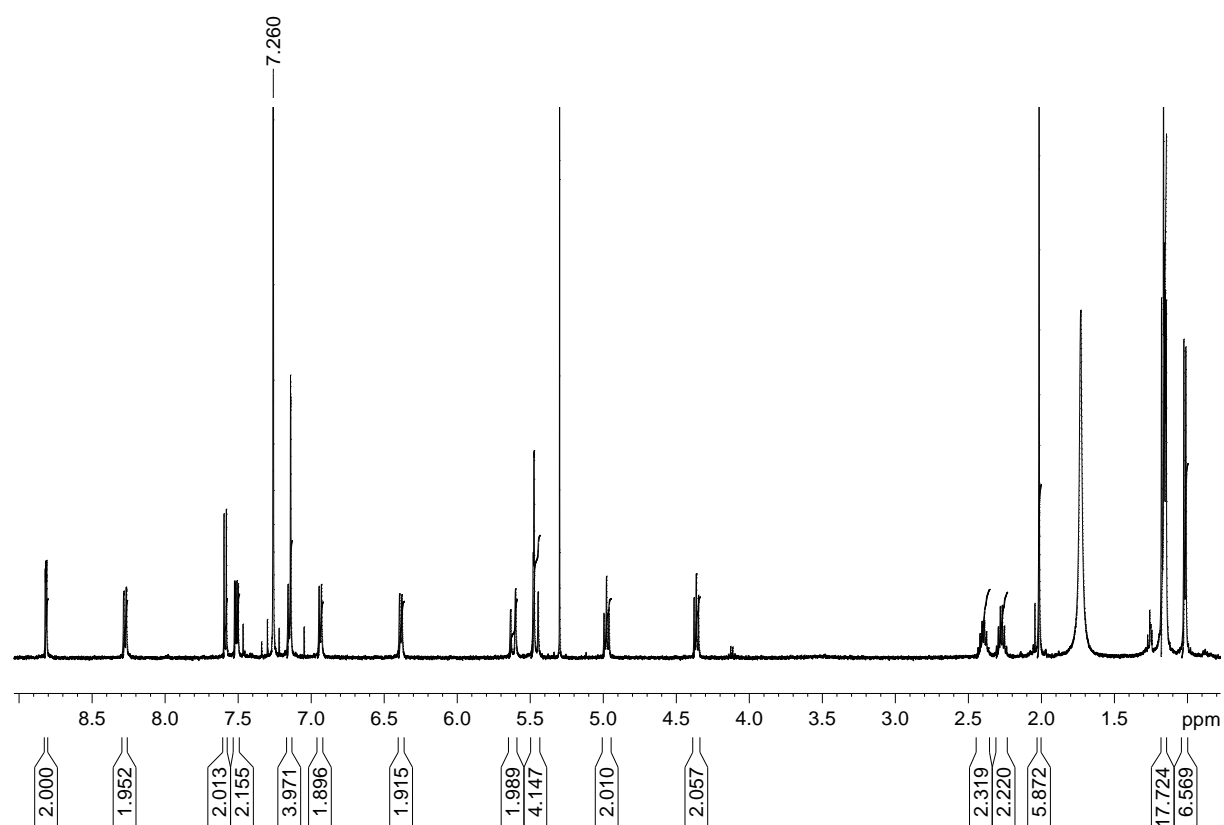
- *trans*-4 in CDCl<sub>3</sub> (500 MHz)



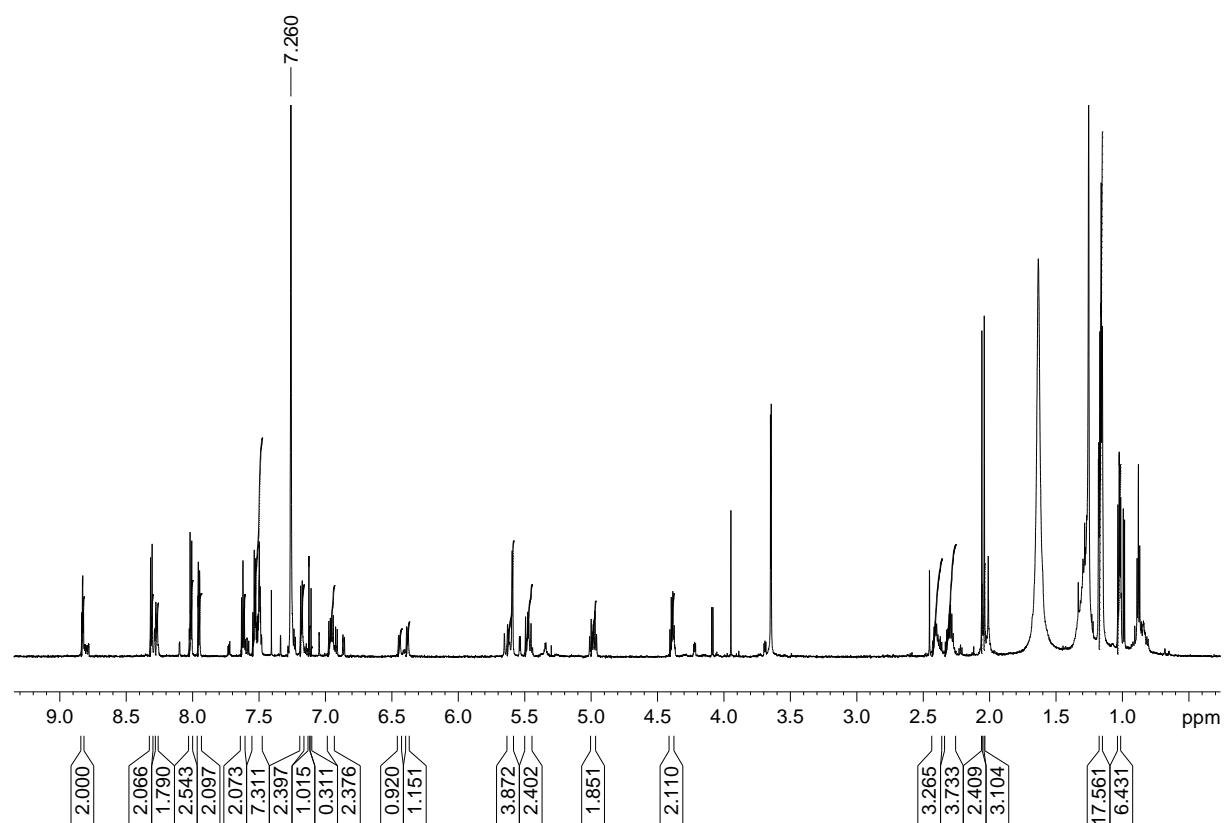
- *cis*-4 in CDCl<sub>3</sub> (500 MHz)



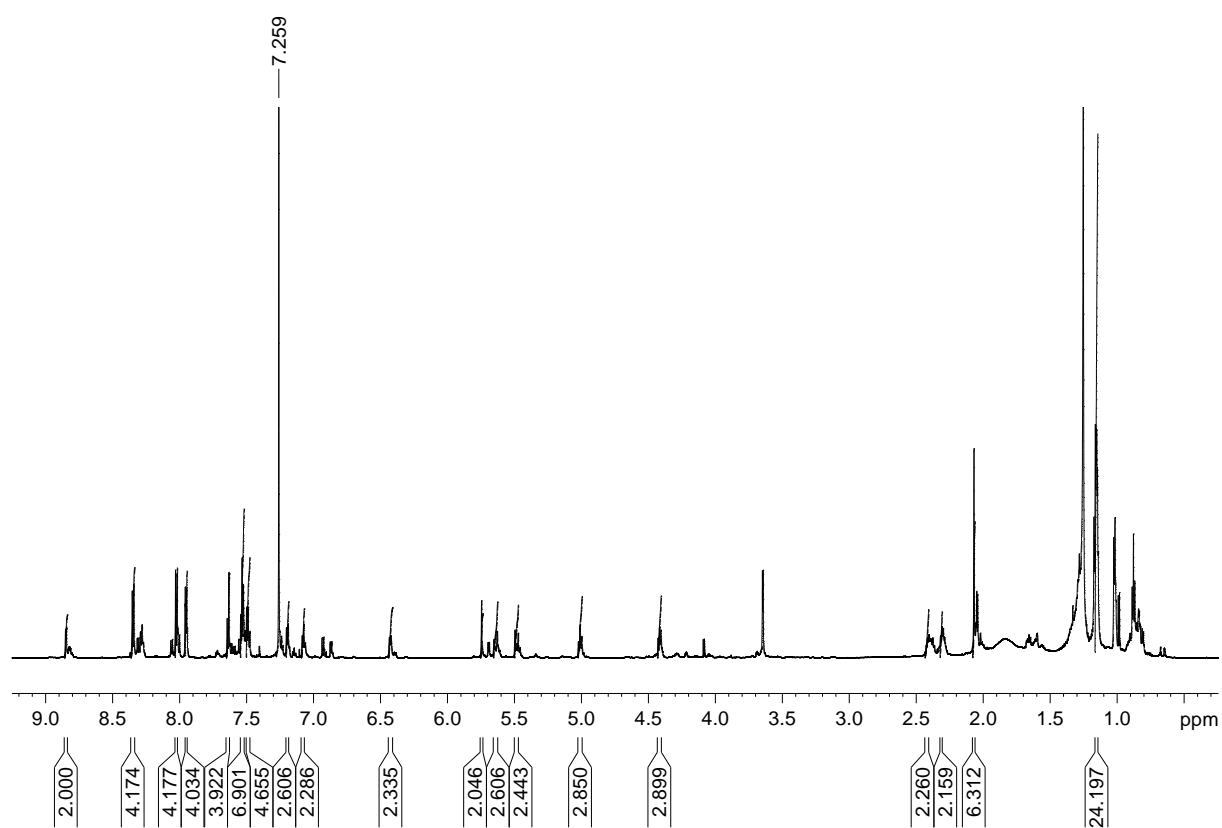
- **5a** in CDCl<sub>3</sub> (500 MHz)



- **6** in CDCl<sub>3</sub> (700 MHz)



- **45** in  $\text{CDCl}_3$  (500 MHz)



### 7.3 Röntgenstrukturanalyse von *trans*-(*P*)-3a

**Table 7.1.** Crystal data and structure refinement for *trans*-(*P*)-3a.

Empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>60</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>6</sub> * 3(C H Cl <sub>3</sub> ) * H <sub>2</sub> O	
Formula weight	1481.06 Da	
Density (calculated)	1.386 g cm <sup>-3</sup>	
<i>F</i> (000)	3024	
Temperature	180(1) K	
Crystal size	0.22 x 0.18 x 0.13 mm	
Crystal color	orange	
Crystal description	block	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 14.8199(6) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 17.3756(6) Å	<i>β</i> = 90°
	<i>c</i> = 27.5584(11) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume	7096.4(5) Å <sup>3</sup>	
<i>Z</i>	4	
Cell measurement reflections used	13200	
Cell measurement theta min/max	2.33° to 21.74°	
Diffractometer control software	Bruker AXS APEX 2 Vers.3.0/2009	
Diffractometer measurement device	Bruker D8 KAPPA series II with APEX II area detector system	
Diffractometer measurement method	Data collection strategy APEX 2/COSMO	
Theta range for data collection	1.81° to 24.89°	
Completeness to theta = 24.89°	97.4 %	
Index ranges	-17<= <i>h</i> <=17, 0<= <i>k</i> <=20, 0<= <i>l</i> <=32	
Computing data reduction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Absorption coefficient	1.534 mm <sup>-1</sup>	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX 2 Vers.3/2009	
Max. / min. transmission	0.75 / 0.63	
<i>R</i> (merg) before/after correction	0.0677 / 0.0578	
Computing structure solution	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008	
Computing structure refinement	Bruker AXS SHELXTL Vers. 2008/4/(c) 2008	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	
The refinement was performed with solvent-free reflection data following PLATON/squeeze run. A refinement of the untreated reflection data set produces several peaks with 2.5 -- 4.3 e/Å <sup>3</sup> corresponding to highly disordered trichloromethane molecules. Five peaks attributed to chlorine atoms with SOF 0.5 and one as carbon atom with SOF 0.5 result in <i>R</i> 1 = 0.0832. The SQUEEZE refinement revealed voids with total volume of 682 Å <sup>3</sup> at the positions 0.067 0.123 0.109; -0.067 0.623 0.391; 0.433 0.877 0.609 and 0.567 0.377 0.891 corresponding to 171 Å <sup>3</sup> each. Reference: Spek, A.L. (1990), Acta Cryst. A46, C-34		
Reflections collected	45144	
Independent reflections	11408 [ <i>R</i> (int) = 0.0365]	
Data / restraints / parameters	8691 / 15 / 763	
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.013	
Weighting details	<i>w</i> = 1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> ) + (0.1008* <i>P</i> ) <sup>2</sup> ] where <i>P</i> = ( <i>F</i> <i>o</i> <sup>2</sup> +2 <i>F</i> <i>c</i> <sup>2</sup> )/3	
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0549, <i>wR</i> 2 = 0.1426	
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0755, <i>wR</i> 2 = 0.1522	
Absolute structure parameter	-0.013(8)	
Absolute structure details	Flack H.D., Acta Cryst. A39 (1983) 876-881	
Largest diff. peak and hole	0.780 and -0.705 eÅ <sup>-3</sup>	

Treatment of hydrogen atoms

Riding model on idealized geometries with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent  $U_{ij}$  of the corresponding carbon atom.

The methyl groups are idealized with tetrahedral angles in a combined rotating and rigid group refinement with the 1.5 fold isotropic displacement parameters of the equivalent  $U_{ij}$  of the corresponding carbon atom.

Disorder

Chloroform atoms C(63) and Cl(7-9) refined isotropic and disordered over two sites with occupancies factor 0.55 and 0.45 together with the riding hydrogen atoms.

**Table 7.2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *trans*-(*P*)-**3a**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	2881(1)	9122(1)	1271(1)	55(1)
Br(2)	6768(1)	2707(1)	1947(1)	62(1)
N(1)	7397(3)	7165(2)	2263(1)	28(1)
N(2)	7325(3)	7170(2)	1466(1)	29(1)
N(3)	6075(3)	8016(2)	890(1)	25(1)
N(4)	5026(3)	7071(2)	306(1)	27(1)
N(5)	4299(2)	5080(2)	273(2)	26(1)
N(6)	5656(3)	5594(2)	352(1)	28(1)
N(7)	7253(3)	4941(2)	645(2)	31(1)
N(8)	8258(3)	5766(2)	1371(1)	28(1)
N(9)	4482(3)	5953(3)	1598(2)	37(1)
N(10)	5079(3)	5877(2)	1914(2)	36(1)
O(1)	5830(2)	8829(2)	1519(1)	37(1)
O(2)	6557(2)	3798(2)	783(1)	40(1)
O(3)	8492(3)	4579(2)	1675(1)	44(1)
O(4)	4083(2)	8044(2)	122(1)	35(1)
O(5)	3243(2)	6220(2)	878(1)	33(1)
O(6)	6666(2)	5601(2)	2420(1)	37(1)
C(1)	6837(3)	7763(3)	2146(2)	31(1)
C(2)	7670(3)	6833(3)	1842(2)	28(1)
C(3)	6782(3)	7764(3)	1656(2)	30(1)
C(4)	6212(3)	8252(2)	1352(2)	27(1)
C(5)	5388(3)	8370(3)	583(2)	23(1)
C(6)	4783(3)	7803(3)	329(2)	25(1)
C(7)	4523(3)	6488(2)	30(2)	27(1)
C(8)	4812(3)	5720(3)	224(2)	26(1)
C(9)	5682(3)	4823(3)	487(2)	29(1)
C(10)	4857(3)	4497(3)	434(2)	30(1)
C(11)	3313(3)	5014(3)	227(2)	33(1)
C(12)	6532(3)	4481(3)	652(2)	33(1)
C(13)	8129(3)	4686(3)	822(2)	30(1)
C(14)	8307(3)	4998(3)	1331(2)	29(1)
C(15)	8367(3)	6187(3)	1821(2)	32(1)
C(16)	2846(3)	4936(3)	707(2)	30(1)
C(17)	2396(3)	4276(3)	838(2)	40(1)
C(18)	1949(3)	4207(3)	1277(2)	44(1)
C(19)	1958(4)	4820(3)	1597(2)	45(1)
C(20)	2412(3)	5494(3)	1475(2)	37(1)
C(21)	2835(3)	5555(3)	1038(2)	31(1)

C(22)	3462(3)	6800(3)	1199(2)	31(1)
C(23)	3070(3)	7523(3)	1114(2)	32(1)
C(24)	3356(4)	8135(3)	1400(2)	38(1)
C(25)	3975(4)	8042(3)	1764(2)	42(1)
C(26)	4346(4)	7341(3)	1840(2)	38(1)
C(27)	4109(3)	6710(3)	1563(2)	31(1)
C(28)	5430(3)	5114(3)	1944(2)	32(1)
C(29)	5015(4)	4499(3)	1707(2)	40(1)
C(30)	5405(4)	3784(3)	1718(2)	41(1)
C(31)	6213(4)	3696(3)	1965(2)	40(1)
C(32)	6625(4)	4289(3)	2213(2)	39(1)
C(33)	6226(4)	4995(3)	2205(2)	34(1)
C(34)	6326(4)	5918(3)	2848(2)	35(1)
C(35)	5604(4)	5609(4)	3092(2)	54(2)
C(36)	5324(5)	5950(4)	3522(2)	59(2)
C(37)	5753(5)	6593(4)	3702(2)	60(2)
C(38)	6486(4)	6896(4)	3451(2)	49(2)
C(39)	6784(4)	6560(3)	3016(2)	37(1)
C(40)	7594(4)	6884(4)	2764(2)	42(1)
C(41)	6389(4)	8249(3)	2522(2)	47(2)
C(42)	4531(4)	3698(3)	518(2)	42(1)
C(43)	5777(3)	8936(2)	199(2)	29(1)
C(44)	6268(4)	9592(3)	443(2)	39(1)
C(45)	6375(4)	8529(3)	-173(2)	43(1)
C(46)	4671(4)	6579(3)	-523(2)	34(1)
C(47)	5635(4)	6392(3)	-674(2)	49(2)
C(48)	3977(5)	6125(4)	-806(2)	60(2)
C(49)	8894(3)	4868(3)	466(2)	37(1)
C(50)	9776(4)	4573(4)	656(2)	48(2)
C(51)	8713(4)	4553(4)	-36(2)	61(2)
C(52)	9327(3)	6488(3)	1900(2)	38(1)
C(53)	9633(5)	6968(4)	1465(3)	62(2)
C(54)	9988(4)	5838(4)	2005(3)	61(2)
O(61)	7565(2)	6771(2)	473(1)	42(1)
C(61)	2267(6)	4888(4)	-1843(3)	72(2)
CI(1)	1736(2)	4450(1)	-2338(1)	80(1)
CI(2)	3241(2)	5385(2)	-2034(1)	112(1)
CI(3)	2466(2)	4240(2)	-1382(1)	110(1)
C(62)	5746(7)	6754(7)	-2731(4)	117(4)
CI(4)	4594(2)	6529(1)	-2727(2)	126(1)
CI(5)	5878(2)	7759(2)	-2868(2)	144(1)
CI(6)	6216(2)	6593(3)	-2193(1)	152(2)
C(63)	7353(8)	2420(8)	387(4)	80(4)
CI(7)	7629(4)	2695(3)	-212(2)	93(2)
CI(8)	6577(4)	1657(3)	415(2)	100(2)
CI(9)	8363(5)	2141(3)	659(2)	113(2)
C(63A)	6945(8)	2452(9)	208(5)	80(5)
CI(8A)	6126(5)	1768(3)	229(2)	96(2)
CI(7A)	7203(7)	2760(5)	-366(3)	130(3)
CI(9A)	7920(6)	2071(4)	474(3)	111(2)

---

**Table 7.3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *trans*-(*P*)-**3a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	60(1)	33(1)	71(1)	-6(1)	-6(1)	7(1)
Br(2)	70(1)	44(1)	71(1)	4(1)	3(1)	17(1)
N(1)	29(2)	32(2)	24(2)	1(2)	-4(2)	6(2)
N(2)	35(2)	27(2)	26(2)	-3(2)	-2(2)	1(2)
N(3)	28(2)	23(2)	24(2)	-3(2)	0(2)	5(2)
N(4)	22(2)	28(2)	31(2)	3(2)	-6(2)	2(2)
N(5)	21(2)	21(2)	38(2)	-4(2)	-5(2)	1(2)
N(6)	26(2)	22(2)	35(2)	0(2)	3(2)	-3(2)
N(7)	24(2)	25(2)	44(2)	4(2)	-3(2)	1(2)
N(8)	29(2)	31(2)	25(2)	4(2)	-3(2)	5(2)
N(9)	32(2)	45(3)	35(2)	3(2)	0(2)	-1(2)
N(10)	36(2)	39(2)	33(2)	1(2)	-3(2)	0(2)
O(1)	46(2)	35(2)	31(2)	-9(2)	-5(2)	12(2)
O(2)	28(2)	27(2)	66(2)	1(2)	7(2)	1(2)
O(3)	50(2)	33(2)	50(2)	15(2)	0(2)	8(2)
O(4)	24(2)	38(2)	44(2)	2(2)	-6(2)	0(2)
O(5)	36(2)	31(2)	33(2)	2(2)	-1(2)	-6(2)
O(6)	32(2)	45(2)	32(2)	2(2)	0(2)	-1(2)
C(1)	42(3)	21(2)	29(2)	-3(2)	-4(2)	2(2)
C(2)	24(2)	30(2)	29(3)	-2(2)	-5(2)	1(2)
C(3)	29(2)	30(2)	29(3)	-1(2)	1(2)	-1(2)
C(4)	28(2)	18(2)	35(3)	4(2)	-2(2)	3(2)
C(5)	18(2)	27(2)	25(2)	-5(2)	-1(2)	8(2)
C(6)	23(2)	29(3)	24(2)	7(2)	5(2)	-1(2)
C(7)	31(3)	24(2)	26(2)	1(2)	-1(2)	-4(2)
C(8)	25(3)	25(2)	30(3)	-4(2)	0(2)	-4(2)
C(9)	28(3)	22(2)	36(3)	-3(2)	2(2)	3(2)
C(10)	24(2)	26(2)	41(3)	-12(2)	6(2)	-3(2)
C(11)	24(2)	38(3)	35(3)	-1(2)	-7(2)	-5(2)
C(12)	32(3)	29(3)	37(3)	-4(2)	7(2)	-2(2)
C(13)	20(2)	26(2)	45(3)	0(2)	0(2)	1(2)
C(14)	18(2)	31(2)	37(3)	11(2)	5(2)	9(2)
C(15)	34(3)	30(2)	31(3)	4(2)	3(2)	6(2)
C(16)	15(2)	27(2)	48(3)	0(2)	-4(2)	0(2)



C(17)	28(3)	34(3)	57(4)	2(3)	0(3)	-3(2)
C(18)	26(3)	34(3)	73(4)	11(3)	-3(3)	-10(2)
C(19)	31(3)	50(3)	54(3)	15(3)	5(3)	-2(3)
C(20)	33(3)	41(3)	38(3)	8(2)	0(3)	6(2)
C(21)	17(2)	30(2)	46(3)	11(2)	-3(2)	3(2)
C(22)	36(3)	28(2)	29(3)	-1(2)	10(2)	0(2)
C(23)	29(3)	37(3)	29(2)	1(2)	7(2)	-1(2)
C(24)	31(3)	38(3)	43(3)	-4(2)	6(3)	3(2)
C(25)	35(3)	53(3)	38(3)	-15(3)	3(3)	-2(3)
C(26)	30(3)	46(3)	38(3)	-3(3)	-1(2)	2(3)
C(27)	21(2)	38(3)	32(3)	-2(2)	1(2)	1(2)
C(28)	31(3)	35(3)	28(3)	2(2)	7(2)	0(2)
C(29)	35(3)	39(3)	47(3)	8(3)	0(3)	1(3)
C(30)	40(3)	38(3)	46(3)	4(3)	8(3)	-5(3)
C(31)	48(3)	31(3)	42(3)	13(3)	15(3)	9(3)
C(32)	34(3)	46(3)	38(3)	14(2)	6(3)	1(3)
C(33)	34(3)	35(3)	32(3)	8(2)	12(2)	-1(2)
C(34)	38(3)	39(3)	28(3)	9(2)	2(2)	10(3)
C(35)	42(3)	75(4)	44(3)	20(3)	3(3)	12(3)
C(36)	63(4)	75(4)	38(3)	21(3)	23(3)	8(4)
C(37)	75(5)	66(4)	38(3)	6(3)	17(4)	14(4)
C(38)	55(4)	66(4)	27(3)	2(3)	5(3)	10(3)
C(39)	44(3)	46(3)	21(2)	6(2)	-9(3)	6(3)
C(40)	48(3)	56(3)	21(2)	6(2)	-6(3)	6(3)
C(41)	62(4)	54(3)	26(3)	-11(3)	5(3)	18(3)
C(42)	37(3)	22(3)	68(4)	1(3)	-5(3)	-4(2)
C(43)	25(2)	23(2)	38(3)	3(2)	-4(2)	-2(2)
C(44)	32(3)	33(3)	52(3)	-1(3)	2(3)	-4(2)
C(45)	49(3)	41(3)	39(3)	-4(3)	11(3)	-13(3)
C(46)	42(3)	32(3)	29(3)	-2(2)	-2(3)	-5(2)
C(47)	62(4)	40(3)	45(3)	1(3)	15(3)	4(3)
C(48)	69(4)	76(4)	35(3)	-5(3)	-13(3)	-19(4)
C(49)	31(3)	38(3)	41(3)	-4(2)	8(3)	0(2)
C(50)	29(3)	50(3)	64(4)	6(3)	9(3)	7(3)
C(51)	46(4)	87(5)	51(4)	-21(4)	8(3)	-9(4)
C(52)	28(3)	44(3)	43(3)	-6(3)	-5(3)	6(2)
C(53)	50(4)	75(4)	62(4)	18(4)	3(3)	-27(3)
C(54)	49(4)	55(4)	78(5)	-8(4)	-3(3)	15(3)
O(61)	36(2)	54(2)	36(2)	-7(2)	6(2)	-3(2)

C(61)	88(5)	72(5)	56(4)	-22(4)	5(4)	22(4)
Cl(1)	78(1)	99(1)	64(1)	-24(1)	-7(1)	-9(1)
Cl(2)	92(2)	157(2)	87(1)	-40(2)	-20(1)	-24(2)
Cl(3)	144(2)	115(2)	72(1)	-14(1)	-20(1)	51(2)
C(62)	84(6)	140(9)	126(8)	-63(7)	-6(6)	42(6)
Cl(4)	86(2)	73(1)	219(3)	-15(2)	-59(2)	-9(1)
Cl(5)	103(2)	90(2)	240(4)	-22(2)	57(2)	9(2)
Cl(6)	93(2)	288(5)	75(2)	-46(2)	-1(1)	46(2)

**Table 7.4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and  $i$  displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *trans*-(*P*)-**3a**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	6408	7642	771	30
H(4)	5512	6927	466	32
H(7A)	7198	5411	530	38
H(8)	8152	6033	1105	34
H(5)	4994	8681	803	28
H(7)	3866	6554	100	32
H(11A)	3167	4561	24	39
H(11B)	3080	5477	59	39
H(13)	8099	4113	851	36
H(15)	8230	5824	2093	38
H(17)	2392	3854	619	47
H(18)	1642	3745	1358	53
H(19)	1654	4781	1899	54
H(20)	2426	5911	1698	45
H(23)	2625	7592	869	38
H(25)	4143	8467	1961	50
H(26)	4780	7280	2091	46
H(29)	4465	4577	1537	49
H(30)	5127	3359	1562	50
H(32)	7174	4208	2383	47
H(35)	5298	5171	2967	64
H(36)	4829	5736	3694	71
H(37)	5552	6825	3995	72
H(38)	6788	7336	3575	59

H(40A)	7836	7316	2959	50
H(40B)	8066	6481	2747	50
H(41A)	6090	8686	2364	71
H(41B)	6843	8441	2750	71
H(41C)	5941	7942	2697	71
H(42A)	4066	3701	770	63
H(42B)	5038	3375	622	63
H(42C)	4277	3492	216	63
H(43)	5255	9161	19	34
H(44A)	5856	9857	666	58
H(44B)	6483	9956	197	58
H(44C)	6783	9389	625	58
H(45A)	6858	8253	-4	64
H(45B)	6639	8909	-394	64
H(45C)	6010	8162	-359	64
H(46)	4568	7134	-601	41
H(47A)	5716	5833	-682	73
H(47B)	6057	6618	-440	73
H(47C)	5752	6605	-997	73
H(48A)	3951	5599	-679	90
H(48B)	4147	6113	-1149	90
H(48C)	3384	6369	-771	90
H(49)	8943	5440	440	44
H(50A)	9713	4028	741	72
H(50B)	9947	4866	946	72
H(50C)	10244	4631	408	72
H(51A)	9252	4619	-238	92
H(51B)	8208	4835	-181	92
H(51C)	8562	4005	-15	92
H(52)	9318	6834	2189	46
H(53A)	9783	6623	1196	93
H(53B)	10166	7271	1553	93
H(53C)	9144	7314	1367	93
H(54A)	10603	6045	2024	91
H(54B)	9956	5456	1744	91
H(54C)	9831	5593	2314	91
H(61B)	8169	6825	389	63
H(61C)	7629	6943	774	63
H(61)	1837	5281	-1713	86

---

H(62)	6059	6439	-2984	140
H(63)	7102	2874	564	96
H(63A)	6744	2906	403	96

---

## 7.4 Publikationsliste

### Publikationen

„Ein verbrücktes Azobenzol-Derivat als reversibler lichtinduzierter Chiralitätsschalter“

G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2468-2471 (DOI: 10.1002/ange.200906731).

„A Bridged Azobenzene Derivative as a Reversible, Light-Induced Chirality Switch“

G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2418-2421 (DOI: 10.1002/anie.200906731).

„Eine in ein Cyclopeptid eingebettete Azobenzol-Einheit als Schalter mit vorgegebener Richtung und Art der Bewegung“

G. Haberhauer, C. Kallweit, C. Wölper, D. Bläser, *Angew. Chem.* **2013**, 125, im Druck (DOI: 10.1002/ange.201301516).

„An Azobenzene Unit Embedded in a Cyclopeptide as a Type-Specific and a Spatially Directed Switch“

G. Haberhauer, C. Kallweit, C. Wölper, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, in press (DOI: 10.1002/anie.201301516).

### Poster

- „A Reversible, Light-Induced Chirality Switch of a Bridged Azobenzene Derivative“ (SupraChem, 24.-25.02.2011, Essen, Deutschland).
- „A Reversible, Light-Induced Chirality Switch of a Bridged Azobenzene Derivative“ (ESOC 17, 10.-16.07.2011, Hersonissos, Kreta, Griechenland).
- „Template-Controlled Motion of an Azobenzene Unit“ („Templates in Chemistry - Present and Future“ International Symposium, 16.-17.05.2013, Bonn, Deutschland).

## **7.5 Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## 7.6 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Zwei alte Schaltsysteme in neuem Licht betrachtet“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Juli 2013

Christine Kallweit



## 7.7 Danksagung

Abschließend möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die mich auf meinem bisherigen Weg begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante und anspruchsvolle Aufgabenstellung und die umfassende Betreuung. Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle für die DFT-Rechnungen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Georg Jansen danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Dr. Ursula Telgheder danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bedanken möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis Haberhauer für das sehr gute Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft. Spezieller Dank gilt Dr. Silvia Ernst, Christof Füten und Sascha Woitschetzki für die kritische Korrektur meiner Arbeit. Wulf Engelen danke ich für die Unterstützung bei Computerangelegenheiten und Petra Schneider für die stete Hilfsbereitschaft bezüglich HPLC- und CD-Messungen.

Kevin Beverungen danke ich für Schmelzpunktbestimmungen.

Vielen Dank auch an Yvonne Demkiw und Ayhan Kesen für die tatkräftige Mitarbeit im Labor.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann und Herrn Dr. Torsten Schaller für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Bei Herrn Klaus Kowski möchte ich mich für die Aufnahme der IR-Spektren bedanken sowie für die Hilfe in technischen Angelegenheiten.

Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow danke ich für die Messung der MS-Spektren.

Frau Jessica Sabrina Kunter sowie Frau Ingeborg Reiter und Frau Elke Sprünken danke ich für die Hilfe in organisatorischen Angelegenheiten.

Herrn Dr. Thorsten Balgar und Herrn Prof. Dr. Eckart Hasselbrink danke ich für die Überlassung des Lasers, Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser und Herrn Dr. Christoph Wölper für die Röntgenstrukturanalyse.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie für den emotionalen Rückhalt. Mein besonderer Dank gilt meiner Mutter, die ihr Wissen über präparatives Arbeiten mit mir geteilt hat und von der ich sehr viel lernen konnte. Meinem Vater danke ich für die bedingungslose Unterstützung in allen Bereichen außerhalb der Uni und meiner Schwester für wertvolle Ratschläge.

Mein größter Dank gilt meinem Freund Heiner. Danke für den anhaltenden Zuspruch in den Jahren während meines Master- und Promotionsstudiums und für die Motivation, die entscheidend zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen hat.